МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

КРАСНОДАРСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

УСПЕХИ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСПЛАВОВ

МАТЕРИАЛЫ ВСЕСОЮЗНОГО СЕМИНАРА

КРАСНОДАР
1976

МАТЕРИАЛЫ ВСЕСОЮЗНОГО СЕМИНАРА

Печатается по решению Редакционно-издательского совета института

УДК 541.122.3:536.777

Б.П.БУРЫЛЕВ

МЕТОДЫ РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ОБ ОБЩЕМ ДАВЛЕНИИ ПАРА НАД РАСТВОРОМ

Способы вычисления термодинамических свойств из данных о равновесии жидкость-пар при наличии данных о составе жидкости и пара подробно описаны в руководствах [1-3].

Если паровая фаза идеальна, то расчёт выполняется по уравнению

$$P y_i = P_i^0 x_i f_i , \qquad (1)$$

где P – общее давление,

P_i^0 – давление пара чистого i-го компонента,

y_i и x_i – состав пара и жидкости,

f_i – коэффициент активности i-го компонента.

Если состав жидкости неизвестен, то методы расчёта коэффициентов активности сводятся к подбору значений коэффициентов активности, с помощью которых можно правильно передать зависимость общего давления от состава раствора

$$P = P_1^0 x_1 f_1 + P_2^0 x_2 f_2 . \qquad (2)$$

При этом коэффициенты активности должны удовлетворять уравнению Гиббса-Дюгема

$$x_1 \left(\partial \ln f_1 / \partial x_2 \right) + x_2 \left(\partial \ln f_2 / \partial x_2 \right) = 0 . \qquad (3)$$

В общем случае это представляет довольно сложную задачу. Рассмотрим различные приближения.

I. Метод Редлиха и Кистера

Может быть применен для систем с малыми отклонениями от законов совершенных растворов. Кроме того, отклонения должны быть симметричными, что позволяет для коэффициентов активности использовать уравнения

$$\lg f_1 = B x_2^2 , \quad \lg f_2 = B x_1^2 .$$

Разлагая в ряд и ограничиваясь членом с первой степенью ($e^x = 1 + \frac{x}{1}$), получаем

$$f_1 = 1 + 2{,}303\, B x_2^2 , \quad f_2 = 1 + 2{,}303\, B x_1^2 .$$

После подстановки в уравнение для общего давления

$$P = x_1 f_1 P_1^0 + x_2 f_2 P_2^0$$

имеем

$$P = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0 + 2{,}303\, B x_1 x_2 (P_1^0 x_2 + P_2^0 x_1) .$$

Обозначив

$$\Delta P^{изб} = P - (x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0) ,$$

получим

$$B = \frac{\Delta P^{изб}}{2{,}303\, x_1 x_2 (P_1^0 x_2 + P_2^0 x_1)} .$$

Для $x_1 = x_2 = 0{,}5$ находим

$$B = \frac{3.48\, \Delta P^{изб}}{P_1^0 + P_2^0} .$$

2. Методы оценки предельных коэффициентов активности

В этом методе используется основное уравнение

$$P = P_1^0 x_1 f_1 + P_2^0 x_2 f_2 ,$$

откуда

$$f_1 = \frac{P - P_2^0 x_2 f_2}{P_1^0 x_1}$$

и

$$f_2 = \frac{P - P_1^0 x_1 f_1}{P_2^0 x_2} .$$

По мере приближения x_2 к единице значение f_2 также приближается к единице, поэтому можно рассчитать

$$f^0_{1\,(x_1 \to 0)} \cong \frac{P - P_1^0 x_1}{P_2^0 x_2} .$$

Аналогично для второго компонента

$$f^0_{2\,(x_2 \to 0)} \cong \frac{P - P_1^0 x_1}{P_2^0 x_2} .$$

Экстраполируя найденные значения f_1 и f_2

к $x_1 = 0$ и $x_2 = 0$, находим f_1 и f_2.

Применяя уравнения Ван-Лаара или Маргулеса, оценивают их константы, а затем распространяют на весь диапазон составов. Если совпадение с опытом получается недостаточно удовлетворительным, то подставляют найденные значения в основное уравнение и вновь экстраполяцией находят уже новые константы.

В работе [6] на основании данных [7] для системы диоксан – вода при 80°С $P_1^0 = 355$, $P_2^0 = 383$ мм рт. ст. Авторы [4], построив зависимости $\mathcal{F} = \frac{P}{\Delta P^{изб}}$, которые с другой стороны равны

$$\mathcal{F} = 1 + 2{,}303\, B x_1 x_2 (x_1 P_2 + x_2 P_1) / (x_1 P_1 + x_2 P_2) ,$$

определили значения B для семи систем, которые меняются от 0 до 0,0036.

В работе [5] для коэффициентов активности использовали двучленный ряд Маргулеса, как и во многих других работах.

Парциальные давления равны

$$P_1 = P_1^0 x_1 e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_2)^3},$$

$$P_2 = P_2^0 x_2 e^{\frac{\alpha_2+\alpha_3}{2}(1-x_2)^2 - \frac{\alpha_3}{3}(1-x_2)^3}.$$

Общее давление описывается выражением

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 x_2 e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3} + P_2^0 (1-x_1) e^{\frac{\alpha_2+\alpha_3}{2}x_1^2 - \frac{\alpha_3}{3}x_1^3}.$$

После разложения в ряд и отбрасывания степеней выше первой автор [5] получил

$$\alpha_2 = 2\,\frac{P-(g+z)}{g(1-x_1)^2 + z x_1^2} - \frac{2}{3}\,\frac{g(1-x_1)^3 + z x_1^2(1{,}5-x_1)}{g(1-x_1)^2 + z x_1^2}\,\alpha_3,$$

где $g = P_1^0 x_1$ и $z = P_2^0 (1-x_1)$.

Подобные расчёты выполнены с применением уравнения Ван-Лаара.:

$$\lg f_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A x_1}{B x_2}\right)^2}$$

и

$$\lg f_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B x_2}{A x_1}\right)^2}.$$

При $x_1 = 0$ $\lg f_1 = A$, а при $x_1 = 1$, когда $x_2 = 0$, $\lg f_2 = B$.

Результаты подсчётов приведены в табл. I.

Таблица I

К определению констант в уравнении Ван - Лаара из данных по общему давлению

x_1	P, мм рт.ст.	$P_1^0 x_1$	$P_2^0 x_2$	$\frac{P - P_2^0 x_2}{P_1^0 x_1}$	$\frac{P - P_1^0 x_1}{P_2^0 x_1}$?
0,I	47,6	35,5	345	3,69	
0,2	526,5	71,0	307	3,08	
0,3	556	I06,5	268	2,70	
0,4	57I	I42,I	229	2,40	
0,6	575,5	2I3	I53,5		2,36
0,7	569,5	248	II5		2,79
0,8	550	284	76,6		3,47
0,9	50I,5	3I9	38,3		4,78

Экстраполяция приближенных величин f_1 и f_2 к $x_1 = 0$ и $x_2 = 0$ дает $f_1 = 4{,}36$ и $f_2 = 7{,}4$. Логарифмирование этих значений коэффициентов активности дает величины констант в уравнении Ван-Лаара: $A = 0{,}64$ и $B = 0{,}87$.

С помощью уравнений Ван-Лаара по исходному уравнению можно вычислить общее давление пара. Сопоставление с опытными значениями показано в табл. 2.

Подобный расчёт выполнен в работе [8] для системы CCl_4 – C_4H_9Cl для температур 22,30,40 и 50°C. После аналогичных расчётов коэффициентов активности и констант в уравнении Ван-Лаара при всех четырех температурах авторы [8] графически изображают зависимость логарифма коэффициентов активности от состава. Затем, применяя уравнение Редлиха и Кистера с тремя константами A, B и C, определяют по ранее рассчитанным значениям коэффициентов активности эти константы и уже по уравнению Редлиха и Кистера вновь рассчитывают "реальные" (по терминологии авторов) коэффициенты активности, которые в ряде случаев существенно отличаются от первоначальных.

Подобная обработка позволяет авторам получить данные о пар-

циальных давлениях компонентов, избыточной энергии Гиббса при четырех температурах, а также теплоту смешения и избыточную энтропию при 30°С.

Таблица 2

Сравнение расчетных и опытных значений общего давления

x_1	f_1	f_2	P_1	P_2	$P_{расч}$	$P_{опыт}$	$100\cdot\frac{P_{опыт}-P_{расч}}{P_{опыт}}$
0,I	3,5I	I,0I2	I24,5	358	482,5	476	- I,4
0,2	2,85	I,05	202	322	524	526,5	+ 0,5
0,4	I,94	I,24	276	285	56I	57I	+ I,8
0,6	I,40	I,74	298	266	564	575,5	+ 2,0
0,8	I,I0	3,06	3I2	234	546	550	+ 0,7
0,9	I,025	4,52	328	I73	50I	50I,5	+ 0,I

Другой метод расчёта, изложенный в работе [9], заключается в следующем.

Общее давление над раствором

$$P = P_1^0 x_1 f_1 + P_2^0 x_2 f_2 .$$

Дифференцируя это выражение при постоянной температуре по x_2, получаем

$$\frac{\partial P}{\partial x_1} = f_1 P_1^0 - f_2 P_2^0 + x_1 P_1^0 \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + x_2 P_2^0 \frac{\partial f_2}{\partial x_1} .$$

Принимая

$$\lim_{x_1\to 0} \frac{\partial P}{\partial x_1} = \left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{x_1=0}$$

и выводя из уравнения Гиббса-Дюгема, что

$$\lim_{x_1\to 0} \frac{\partial f_2}{\partial x_1} = 0 ,$$

имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{x_1=0} = f_1^0 P_1^0 - f_2^0 P_2^0 .$$

Так как

$$f_2^0 = \lim_{x_1\to 0} f_2 = 1 ,$$

то

$$f_1^0 = \frac{1}{P_1^0}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{x_1=0} + P_2^0\right] .$$

Если представить общее давление выражением

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 + \Delta P^{изб} ,$$

то

$$f_1^0 = \frac{1}{P_1^0}\left[P_1^0 + \left(\frac{\Delta P}{x_1 x_2}\right)_{x_1=0}\right] ,$$

так как

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{x_1=0} = P_1^0 - P_2^0 + \left(\frac{\Delta P}{x_1 x_2}\right)_{x_1=0}$$

и

$$\left(\frac{\partial \Delta P}{\partial x_1}\right)_{x_1=0} = \left(\frac{\Delta P}{x_1 x_2}\right)_{x_1=0} .$$

Аналогично для коэффициента активности второго компонента получим

$$f_2 = \frac{1}{P_2^0}\left[P_2^0 + \left(\frac{\Delta P}{x_1 x_2}\right)_{x_2=0}\right] .$$

Результаты подсчётов для четырех систем приведены в табл.3, из которой следует, что расчётные и опытные величины хорошо совпадают.

Таблица 3

Величины коэффициентов активности в предельно разбавленных растворах

Системы	$t^{\circ}C$	P_1 мм рт. ст.	x_1	$\frac{\Delta P}{x_1 x_2}$	x_1	$\frac{\Delta P}{x_1 x_2}$	f° расчет	f° опыт
Ацетон-четыреххлористый углерод	45	512,72	0,0000	1026	0,8088	281	3,09	3,03
			0,0556	820	0,9090	289		
			0,0903	714	0,9636	296		
		258,84	0,2152	502	1,0000	312	2,21	2,08
Ацетонитрил-бензол	45	208,35	0,0000	440	0,8000	300	3,20	3,14
			0,0455	394	0,9000	344		
			0,1000	335	0,9573	409		
		223,66	0,2000	283	1,0000	440	3,06	3,01
Четыреххлористый углерод-бензол	40	213,2	0,0000	26,00	0,700	24	1,12	1,13
			0,1000	26,55	0,800	23,75		
			0,2000	25,00	0,900	23,33		
		182,9	0,3000	25,42	1,00	32,10	1,13	1,12
Четыреххлористый углерод циклогексан	40	213,2	0,0000	23,00	0,700	20,9	1,11	1,10
			0,1000	22,2	0,800	22,5		
			0,2000	21,81	0,900	22,0		
		184,8	0,3000	21,90	1,00	22,5	1,12	1,11

Пример расчёта для системы вода (I) - этиловый спирт (2) при 25°C показан в табл. 4.

Первая величина P_2 равна:

$$P_2 = 8,45 + 23,75 \cdot 0,05 = 9,64.$$

Таблица 4

Сравнение расчётных и опытных данных для системы вода - этиловый спирт

x_2	P	ΔP	$\frac{x_2}{x_1}$	P_1	P_2	$\frac{P_1}{P_2}\frac{x_2}{x_1}$	$1-\frac{P_1 x_2}{P_2 x_1}$	ΔP_2	P_2 опыт
0	23,75	8,45	0,0	23,75	0,0	-	-	-	
0,05	32,3	6,7	0,0526	22,56	9,64	0,123	0,877	7,64	
0,1	38,9	4,7	0,1111	21,62	17,28	0,139	0,861	5,46	18
0,15	43,6	3,0	0,1765	20,86	22,74	0,162	0,838	3,58	
0,2	46,6	2,2	0,2500	20,28	26,32	0,193	0,807	2,73	27
0,25	48,8	1,6	0,3333	19,75	29,05	0,227	0,773	2,07	
0,3	50,4	1,2	0,4285	19,28	31,12	0,266	0,734	1,63	31
0,35	51,6	1,0	0,5386	17,35	32,75	0,310	0,690	1,45	
0,4	52,6	1,0	0,6667	18,40	34,20	0,359	0,641	1,56	34
0,45	53,6	0,8	0,8181	17,84	35,76	0,408	0,592	1,35	
0,5	54,4	0,7	1,0000	17,29	37,11	0,466	0,534	1,31	37
0,55	55,1	0,8	1,223	16,68	38,42	0,531	0,469	1,71	
0,6	55,9	0,7	1,5000	15,77	40,13	0,588	0,412	1,70	40
0,65	56,6	0,6	1,857	14,77	41,83	0,656	0,344	1,74	
0,7	57,2	0,6	2,333	13,63	43,57	0,730	0,270	2,22	44
0,75	57,8	0,6	3,000	12,01	45,79	0,786	0,214	2,80	
0,8	58,4	0,4	4,000	9,81	48,59	0,807	0,193	2,08	48
0,85	58,8	0,2	5,666	8,13	50,67	0,909	0,091	2,20	
0,9	59,0	0,1	9,000	6,13	52,87	1,04	-	-	53
0,95	59,1	-0,1	19,000	-	-	-	-	-	
1,0	-	-0,1		0	59,0	-	-	-	

Второй пример для системы этиловый спирт (I) - хлороформ (2) при 45°C приведен в табл. 5. Начальное значение для $x_2 = 0,05$

$$P_2 = 27,2 + 172,8 \cdot 0,05 = 35,84.$$

Таблица 5

Сравнение расчетных и опытных данных
для системы этиловый спирт- хлороформ

x_2	P	ΔP	$\frac{x_2}{x_1}$	P_1	P_2	$\frac{P_1}{P_2}\frac{x_2}{x_1}$	$1-\frac{P_1}{P_2}\frac{x_2}{x_1}$	ΔP_2	P_2 опыт.
0,0	I72,8	27,2	0	I72,8	0	-	-	-	
0,05	200	33	0,0526	I64,I6	35,84	0,24I	0,759	43,5	36
0,I	233	33	0,IIII	I53,7	79,34	0,2I55	0,7845	42,05	78
0,I5	266	32	0,I765	I44,6	I2I,39	0,2I05	0,7895	40,55	II9,5
0,2	298	28	0,2500	I36,06	I6I,94	0,2I0	0,790	35,45	I6I
0,25	326	25	0,3333	I28,6	I97,39	0,2I7	0,783	3I,9	I95
0,3	35I	2I	0,4285	I2I,7	229,3	0,227	0,773	27,2	226
0,35	372	I9	0,5386	II5,5	256,5	0,2425	0,7575	25,I	255
0,4	39I	I2,5	0,6667	I09,4	28I,6	0,259	0,74I	I6,9	279
0,45	403,5	I2,5	0,8I8I	I05,0	298,5	0,288	0,7I2	I7,55	299
0,5	4I6	I0,5	I,0000	I00,0	3I6,05	0,3I6	0,684	I5,35	3I6
0,55	426,5	8,5	I,223	95,I	33I,4	0,35I	0,649	I3,I	330
0,6	435	6	I,500	90,5	344,5	0,394	0,606	9,9	342
0,65	44I	6	I,857	86,6	354,4	0,546	0,546	II,0	354
0,7	447	4	2,333	8I,6	365,4	0,52I	0,479	8,35	364,5
0,75	45I	3	3,000	77,2	373,8	0,620	0,380	7,9	374,5
0,8	454	-	4,000	72,3	38I,7	0,758	0,242	-	384

Так как в этой системе наблюдается азеотропная точка вблизи $x_2 = I$, то для этой области сделан расчёт с более мелким шагом $x_2 = 0{,}0I$. Начальное значение при $x_2 = 0{,}0I$ равно

$$P_1 = 5{,}0 + 433{,}5 \cdot 0{,}0I = 9{,}34.$$

Все последующие расчёты приведены в табл. 6.

В области очень разбавленных растворов значения парциальных давлений в максимуме или минимуме P определяются по формулам

$$P_1 = P x_1 \quad \text{и} \quad P_2 = P x_2 \qquad \text{или} \qquad \frac{P_1 x_2}{P_2 x_1} = 1 .$$

Так, для системы вода - спирт при 25°C (табл.4) общее давление максимально (59,I мм рт.ст.) при $x_2 = 0{,}95$, отсюда $P_2 = 59{,}I \times 0{,}95 = 56{,}2$ и $P_1 = 59{,}I \times 0{,}05 = 2{,}95$.

Таблица 6

Сравнение расчётных и опытных данных
для системы этиловый спирт - хлороформ при x_2=0,9-I,0

x_1	P	ΔP	$x_1 x_2$	P_2	P_1	$\frac{P_2}{P_1}\frac{x_1}{x_2}$	$1-\frac{P_2}{P_1}\frac{x_1}{x_2}$	ΔP_1	P_2 опыт.
0,0	433,5	5,0	0	433,5	0	-	-	-	
0,0I	438,5	3,5	0,0I0I	429,I6	2,94	0,464	0,536	6,53	
0,02	442,0	2,9	0,0204	426,I3	I5,87	0,547	0,453	6,4	425,5
0,03	444,9	2,5	0,0309	422,6	22,27	0,586	0,4I4	6,0	
0,04	447,4	I,9	0,04I7	4I9,I	28,3	0,596	0,404	4,7	4I9
0,05	449,3	I,6	0,0526	4I6,3	33,0	0,664	0,336	4,77	
0,06	450,9	I,4	0,0638	4I3,I	37,8	0,698	0,302	4,63	4I3,5
0,07	452,3	I,2	0,0753	409,9	42,4	0,727	0,273	4,40	
0,08	453,5	I,0	0,0870	406,7	46,0	0,755	0,245	4,08	408,5
0,09	454,5	0,7	0,0989	403,6	50,9	0,784	0,2I6	3,24	
0,I0	455,2		0,IIII	40I,I	54,I	-	-	-	404

Как следует из табл. 4-6, совпадение вычисленных величин P_2 и найденных в независимых экспериментах достаточно хорошее.

Значения коэффициентов активности компонентов можно найти по уравнениям

$$f_1 = \frac{P_1}{P_1^0 x_2} \quad \text{и} \quad f_2 = \frac{P_2}{P_2^0 x_2} .$$

3. Метод определения парциальных давлений из общего давления

На основании основного уравнения

$$P = P_1 x_1 + P_2 x_2$$

и уравнения Гиббса-Дюгема

$$x_1 \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} = 0$$

можно получить

$$\frac{\partial P_1}{\partial x_1} \Big/ \frac{\partial P_2}{\partial x_2} = \frac{P_1}{P_2} \frac{x_2}{x_1}$$

и

$$\frac{\partial P_2}{\partial x_2} = \frac{\partial P / \partial x_2}{1 - \frac{P_1}{P_2} \frac{x_1}{x_2}} .$$

В работе [I0] производные заменяют на приращения

$$\Delta P_2 = \frac{\Delta P}{1 - \frac{P_1}{P_2} \frac{x_1}{x_2}} .$$

Для сильно разбавленных растворов, когда выполняются предельные законы,

$$dP_2 = dP - P_1^0 dx_1 = dP + P_1^0 dx_2 ,$$

или, заменяя производные приращениями, получаем

$$\Delta P_2 = \Delta P + P_1^0 \Delta X_2$$

при

$$X_2 = 0.$$

Для вычислений весь диапазон составов разбивают на равные отрезки, например $X_2 = 0{,}05$. Находят значения ΔP, начиная от $X_2 = 0$.

Первую величину P_2 определяют по соотношению

$$P_2 = \Delta P + P_1^0 \Delta X_2$$

Соответствующая величина P_1 будет равна

$$P_1 = P - P_2 .$$

4. Метод последовательных приближений (Описание метода дано Баркером [II])

Избыточные химические потенциалы определяются выражениями

$$\mu_1^{изб} = RT \ln f_1 = RT \ln (P y_1 / P_1^0 x_1) ,$$
$$\mu_2^{изб} = RT \ln f_2 = RT \ln (P y_2 / P_2^0 x_2) .$$

Избыточная молярная энергия Гиббса по Скетчарду описывается уравнением

$$\Delta G^{изб} = x_1 \mu_1^{изб} + x_2 \mu_2^{изб} = x_1 x_2 [a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2] .$$

Из этой формулы для коэффициентов активности получим

$$\ln f_1 = A l_1 + B m_1 + C n_1 ,$$

$$\ln f_2 = A l_2 + B m_2 + C n_2 ,$$

где

$$l_1 = x_2^2 ,\ m_1 = -x_2^2 (1 - 4x_1),\ n_1 = x_2^2 (1 - 8x_1 + 12x_1^2) ;$$

$$l_2 = x_1^2 ,\ m_2 = +x_1^2 (1 - 4x_2),\ n_2 = x_1^2 (1 - 8x_2 + 12x_2^2) ,$$

а $A = a/RT ,\quad B = b/RT ,\quad C = c/RT .$

В первом приближении принимаем, что $B = C = 0$. Тогда

$$A = 4 \ln \left(\frac{2P^*}{P_1^0 + P_2^0} \right) ,$$

где P^* – давление для эквимолекулярной смеси.

Так как

$$P = f_1 P_1' + f_2 P_2' = f_1 x_1 P_1^0 + f_2 x_2 P_2^0 ,$$

то вначале рассчитываем $P_1' = x_1 P_1^0$ и $P_2' = x_2 P_2^0$, затем по найденной величине A – значения f_1 и f_2 по выражениям

$$\ln f_1 = A x_2^2 \quad \text{и} \quad \ln f_2 = A x_1^2$$

и, наконец, общее давление по формуле

$$P = f_1 P_1' + f_2 P_2' .$$

Находим разности давлений

$$R = P_{\text{опытн.}} - P_{\text{расч.}}$$

и отклонения dP/dA, dP/dB, dP/dC, которые даются выражениями

$$\frac{dP}{dA} = \ell_1 f_1 P_1' + \ell_2 f_2 P_2', \quad \frac{dP}{dB} = m_1 f_1 P_1' + m_2 f_2 P_2', \quad \frac{dP}{dC} = n_1 f_1 P_1' + n_2 f_2 P_2'.$$

Определяем изменения δA, δB, δC в A, B, C, которые будут очень близко сокращать разность давлений до нуля, методом наименьших квадратов по уравнению

$$\left(\frac{dP}{dA}\right)\delta A + \left(\frac{dP}{dB}\right)\delta B + \left(\frac{dP}{dC}\right)\delta C = R.$$

Для этого решаем уравнения

$$\delta A \sum\left(\frac{dP}{dA}\right)^2 + \delta B \sum\left(\frac{dP}{dA}\right)\left(\frac{dP}{dC}\right) + \delta C \sum\left(\frac{dP}{dA}\right)\left(\frac{dP}{dC}\right) = \sum R\left(\frac{dP}{dA}\right),$$

$$\delta B \sum\left(\frac{dP}{dB}\right)^2 + \delta B \sum\left(\frac{dP}{dB}\right)^2 + \delta C \sum\left(\frac{dP}{dB}\right)\left(\frac{dP}{dC}\right) = \sum R\left(\frac{dP}{dB}\right),$$

$$\delta C \sum\left(\frac{dP}{dC}\right)^2 + \delta B \sum\left(\frac{dP}{dB}\right)\left(\frac{dP}{dC}\right) + \delta C \sum\left(\frac{dP}{dC}\right)^2 = \sum R\left(\frac{dP}{dC}\right),$$

где сумма $\sum$ берется по всем экспериментальным точкам.

Добавляя эти приращения к первоначальным величинам A, B, C, находим лучшее приближение.

Так как вторые производные от P по A, B, C не равны нулю, то это ещё не обязательно лучшие величины, и может быть неизбежным повторение процесса до тех A, B, C, которые не меняются значительно. Практически нет необходимости пересчёта отклонений dP/dA и других на каждом этапе.

Иллюстрируем с использованием данных метода [I2] для системы бензол -н.гептан при 80°C. В табл. 7 приведены опытные данные о составах жидкости и общие давления; разности давления, найденные в первом, втором и третьем (конечном) приближениях к A, B и C; рассчитанные и измеренные составы пара. Согласие в этих величинах очень хорошее.

Расчётные константы a, b, c в уравнении для $\Delta g^{изб}$ вместе с определенными [I2] из общего давления и составов пара показаны в табл. 8.

Величины $\Delta g^{изб}$, найденные с двумя рядами констант, показаны в табл. 9.

Таблица 7

Последовательные приближения для A, B и C

x_2	P опытные, мм рт.ст.	Разность давлений $R = P$ опытн. $- P$ расч., мм рт.ст.			y_1 расчетные	y_1 опытные
		A=0,3859 $B = C = 0$	A=0,3592 B=0,0845 C=0,0366	A=0,3620 B=0,089I C=0,026I		
0,0464	454,62	-3,35	-0,48	-0,II	0,0993	0,0988
0,086I	476,25	-5,73	-0,60	-0,I5	0,I734	0,I729
0,2004	534,38	-7,30	+0,25	+0,3I	0,3463	0,3473
0,2792	569,49	-7,04	-0,II	-0,42	0,4409	0,44I2
0,3842	6I3,53	-3,27	+I,08	+0,44	0,5458	0,5464
0,4857	650,I6	-2,72	+I,07	+0,39	0,63I0	0,6304
0,5824	679,74	+I,5I	-0,33	-0,87	0,70I6	0,7009
0,6904	708,78	+4,37	+0,I5	-0,I4	0,7749	0,7759
0,7842	729,77	+5,29	+0,32	+0,2I	0,8363	0,8384
0,8972	748,46	+3,95	+0,4I	-0;05	0,9I48	0,9I49

Таблица 8

Константы в уравнениях для $\Delta g^{изб}$, кал/моль

	a	b	c
Из общего давления	253,9	62,5	I6,3
Из общего давления и состава пара	254,3	64,3	I2,3

Так как установленная экспериментальная погрешность [I2] в $\Delta g^{изб}$ составляет 3 кал/моль, то два ряда величин согласуются превосходно.

Таблица 9

Величины $\Delta \mathcal{G}^{изб}$, кал/моль

x_1	0,I	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
(общее давление)	I9,4	35,7	48,7	58,I	63,5	64,I	59,2	47,7	28,4
(общее давление и состав пара)	I9,0	35,2	48,4	58,I	63,6	64,2	59,2	47,6	28,2

В работе [I3] этим же методом определены термодинамические свойства системы хлороформ (I) – пиридин (2) при 50 и 63,5°C. Величины $P - \sum x_i P_i$ выражают отклонения измеренного давления пара от аналогичной системы, в которой обе фазы (жидкая и паровая) идеальны.

Эти отклонения отрицательны и возрастают с температурой. Опытные данные анализировались на ЭВМ по программе для метода [I2], в основе которой лежали уравнения

$$\Delta \mathcal{G}^{изб} = RTx_1x_2[a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2],$$

использующие связь между избыточным химическим потенциалом и измеряемыми величинами P и X_2.

Было найдено, что две константы уравнения удовлетворяют данным:

при 50°C $A = -1{,}041 \pm 0{,}033$, $B = -0{,}060 \pm 0{,}038$;
при 63,5°C $A = -0{,}909 \pm 0{,}015$, $B = -0{,}074 \pm 0{,}018$.

Стандартные отклонения опытных давлений от расчётных составляют соответственно 2,6 и 3,4 мм рт.ст. Это следует из табл.I0. Отклонения ($P_{оп} - P'_{расч}$) больше, чем следует из неточностей экспериментальных измерений, но беспорядочные и не уменьшаются значительно при использовании уравнения с тремя константами.

Метод Баркера применялся для трех систем и в работе [I4].

Таблица I0

Результаты для системы хлороформ–пиридин

X_2	P	$P - \sum x_i P_i^0$	$P_{оп} - P'_{расч}$	X_2	P	$P - \sum x_i P_i^0$	$P_{оп} - P'_{расч}$
	50,0°C						
0	5I9,4						
0,0329	500,2	- 4,4	-I,8	0,2438	599,I	-50,5	4,5
0,0735	480,I	- 6,4	0,8	0,2692	575,0	-57,2	4,7
0,I242	447,9	-I5,9	-I,2	0,2976	548,6	-64,0	5,3
0,I636	425,4	-20,7	0,7	0,3258	5I0,3	-82,8	-6,4
0,2090	396,2	-29,6	0,2	0,38I4	270,2	-84,7	3,8
0,2520	369,7	-36,8	I,I	0,4306	425,5	-95,5	I,7
0,3I23	335,5	-44,I	4,7	0,4576	395,6	-I06,7	-5,6
0,3793	292,0	-57,5	2,I	0,4664	390,3	-I06,I	-4,6
0,4253	260,0	-69,0	-3,3	0,4974	368,I	-I07,0	-I,8
0,4625	238,2	-74,I	-4,6	0,5I52	350,4	-II2,4	-5,9
0,5236	209,0	-76,0	-2,4	0,5I52	350,4	-II2,4	-5,9
0,5892	I8I,9	-73,7	0,8	0,5890	306,3	-I05,7	2,I
0,64I4	I60,9	-7I,3	I,4	0,6655	256,6	-I02,7	-0,5
0,65I5	I58,0	-69,7	2,3	0,6985	240,2	- 96,5	I,I
I	7I,6			0,7365	222,8	- 87,7	3,0
				0,7764	202,8	- 80,2	I,4
	63,5°C			0,82I0	I84,5	- 67,8	I,5
0	8I7,4			0,8738	I65,3	- 50,7	I,4
0,0374	786,9	- 4,8	0,3	0,8972	I07,3	- 42,6	I,0
0,I360	699,2	-24,7	I,4	0,9274	I48,2	- 30,8	0,9
0,I848	654,2	-36,0	2,9	0,9562	I36,9	- 22,4	-2,6
0,I5I	625,5	-43,9	3,3	I	I29,I		

Авторы [I5], построив зависимость

$$\frac{P}{x_1P_1^0 + x_2P_2^0} = 1 + \frac{\Delta P_{изб}}{P_1^0x_1 + P_2^0x_2}$$

от X_1, производят подгонку констант в уравнении Редлиха и Кистера по этой величине. После

чего остальные величины рассчитываются обычным образом.

Несколько видоизмененный метод определения энергии Гиббса и коэффициентов активности из измерений общего давления предложен в работе [16]. Этот метод используется, когда относительная летучесть

$$\alpha = \frac{P_1^0}{P_2^0} > 10$$

Первоначально коэффициент активности первого компонента задается выражением

$$f_1 = 1 + B_1x_2 + B_1x_2^2 + B_3x_2^3 ,$$

а второго компонента - интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема

$$x_1 \frac{d\ln f_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\ln f_2}{dx_1} = 0 ,$$

$$\ln f_2 = \int_0^{x_1} \frac{x_1}{1-x_1} \frac{[B_1 + 2B_2x_2 + 3B_2x_2^2]}{[1 + B_1x_2 + B_2x_2^2 + B_3x_2^2]} .$$

Избыточное давление передается выражением

$$\Delta P^{изб} = x_1x_2[a_0 + a_1(x_1 - x_2) + a_2(x_1 + x_2)^2 + \ldots] .$$

Число коэффициентов в этом выражении может меняться от 3 до 6 и выбирается по формуле

$$\tau = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(m_i - \bar{M})}{\sum_{i=1}^{n}(M_i - \bar{M})}} ,$$

где $m_i = \frac{\Delta P^{изб}}{x_1x_2}$ рассчитано для каждого x_1 ;

M_i - экспериментальные величины $\frac{\Delta P^{изб}}{x_1x_2}$;

$\bar{M}$ - средние арифметические $\frac{\Delta P^{изб}}{x_1x_2}$.

Дальнейшие приближения показаны в оригинальной работе [16]. Подобные подборы удобно вести с помощью электронных вычислительных машин.

5. Метод применения различных моделей растворов

Для зависимостей коэффициентов активности от состава раствора можно использовать различные теории растворов. Константы в уравнениях определяются методом подбора.

Для регулярных растворов получаются наиболее простые соотношения

$$Q_{12} = 4RT\ln 2P/p_1^0 + p_2^0 .$$

Несколько сложнее отыскивать константы для усложненных вариантов теории регулярных растворов. В этом случае приходится пользоваться методом последовательных приближений.

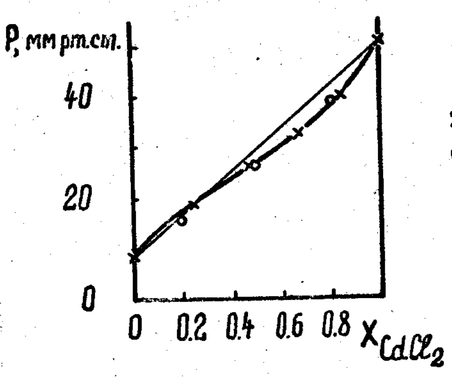


Рис. I

Зависимость давления насыщенного пара в системе $CoCl_2 - CdCl_2$:

× - расчетные точки;

o - опытные данные.

Однако здесь не всегда возможны удовлетворительные решения. В качестве примера рассмотрим систему $CoCl_2 - CdCl_2$ при 1000 К (рис.I), которая характеризуется небольшими знакопеременными отклонениями. Применение трех , четыре- и пятичленного выражения [17] не дало хорошего совпадения с опытом. Применение выражений идеальных ассоциированных растворов типа $A - B - AB_2$ [18] позволило более или менее удовлетворительно описать изотерму давления пара в этой системе.

Расчётные формулы имеют в этом случае вид

$$P = P_1^0x_1f_1 + P_2^0x_2f_2 = P_1^0x_A + P_2^0x_B ,$$

где

$$X_A = X_1(1-2\xi) - \xi$$

$$X_B = 1 - X_1(1-2\xi) \quad , \quad a_{AB_2} = \xi .$$

Для реакции

$$A + 2B = AB_2$$

закон действующих масс записываем так:

$$K = \frac{X_{AB_2}}{X_A X_B^2} ,$$

откуда

$$4x_1^2(1-2x_1)\xi^3 + 4x_1(-1+3x_1-3x_1^2)\xi^2 + \left[\frac{1}{K} + (1-x_1)(1-3x_1+6x_1^2)\right]\xi - $$

$$- x_1(1-x_1)^2 = 0 ,$$

а для

$$x_1 = x_2 = 0{,}5$$

$$\xi = 1/2 + 1/K\left(1 - \sqrt{1+K}\right) .$$

Тогда

$$\Delta P^{изб} = P_1^0(x_1 - x_A) + P_2^0(1 - x_1 - x_B) ,$$

или

$$\xi = \frac{\Delta P^{изб}}{P_1^0(1-2x_1) + P_2^0 2x_1} .$$

Для

$$x = 1/2 \qquad \xi = \frac{\Delta P^{изб}}{P_2^0}$$

и

$$K = \frac{2\left(\Delta P^{изб}/P_2^0\right)}{\left(1/2 - \Delta P^{изб}/P_2^0\right)^2} .$$

Расчёт на рис. I сделан для $P_1^0 = P^0_{CoCl_2} = 8{,}5II$, $P_2^0 = P^0_{CdCl_2} = 5I{,}05$ мм рт.ст. и $K = 0{,}7I2$ [I9].

Литература

I. ХАЛА Э., ПИК И., ФРИД В., ВИЛИМ О. Равновесие между жидкостью и паром. М., ИЛ., I962.

2. КОГАН В.Б., ФРИДМАН В.М. Справочник по равновесию между жидкостью и паром. М., Госхимиздат, I957.

3. КОГАН В.Б., ФРИДМАН В.М., КАФАРОВ В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М., "Наука", I966.

4. REDLICH O., KISTER A.T. J.Amer.Chem.Soc., I949, vol.7I, pp.505-507.

5. JONKOVSKY N.J. Bull.Soc.Chim.Belg., I934, vol. 43, pp.299-3I9.

6. CARLSON C., COLBURN A.P. End.Eng.Chem., I942, vol. 34, pp. 58I - 582.

7. HOVORKA F., SCHAEFER R.A., DREISBACH D. J.Amer.Chem.Soc., I936, vol. 58, pp. 2264 - 2267, I937, vol. 59, p. 2753.

8. VALLE M.M., CALERO G., LOSA C.G. Rev.Real acad.ciene exact fis y natur.Madrid., I969, vol. 63, pp. 533 - 564.

9. ELLIS R.S., JONAH D.A. Chem.Eng.Sci;, I962, vol. I7, pp. 97I - 976.

I0. BOISSONNAS CH.G. Helv.Chim.Acta, I939, vol. 22, pp. 54I-547.

II. BARKER J.A., Austr. J. Chem., I953, vol. 6, pp. 207 - 2I0.

I2. BROWN J. Austr. J. Sci Res., I952, vol. A5, p. 530.

I3. FINDLAY T.J.V., KENYON R.S. Austr. J. Chem., I969, vol. 22, pp. 865 - 869.

14. DESHPANDE D.D., PANDYA M.V. Trans Faraday Soc., 1967, vol. 67, pp. 2149 - 2157.

15. PRENGLE H.W., PALM G.F. Ind. Eng. Chem., 1957, vol. 49, pp. 1769 - 1774.

16. MINH D.C., RUEL M. Canad. J. Chem. Eng., 1970, vol. 48, pp. 501 - 504.

17. БУРЫЛЕВ Б.П. Изв.высш.учебн.заведений. Цветная металлургия, 1964,4, с.65-72.

18. APELBLAT A. J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, pp. 2214 - 2220.

19. БУРЫЛЕВ Б.П.,МИРОНОВ В.Л.,ЦЕМЕХМАН Л.Ш.,СРЫВАЛИН И.Т. Сб."Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов". Т.I. У Всесоюзное совещание, Свердловск, 1973, с.97-98.

УДК 536.7

В.Л.МИРОНОВ,Б.П.БУРЫЛЕВ

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ХЛОРИДОВ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Практическое применение хлоридов рассмотрено в работах [1, 2]. Для исследования давления насыщенного пара хлоридов используют методы - статические [3-6] , динамические [7,8], точек кипения [9], кинетические [10]. Нами для экспериментального изучения применялся метод [9], детали которого описаны в работах [11-15]. Подготовка реактивов для исследования рассмотрена в работах [16-18].

Приведем обзор по исследованиям давления насыщенного пара солевых систем.

I. Хлориды щелочных металлов

Давление насыщенного пара индивидуальных хлоридов щелочных металлов изучалось различными методами. Наиболее применимыми из них являлись метод точек кипения (оба его варианта) и метод потока с инертным газом-носителем. Измерения, выполненные торзионным методом, Кнудсена и другими, чаще производились при низких температурах и относятся поэтому к процессам сублимации.

I.I. Давление пара хлористого лития

Первые измерения давления насыщенного пара хлористого лития получены Руффом [20]. Они удовлетворительно описываются прямой

линией с $\Delta H_{исп}$ = 36,2 ккал/моль. Нормальная температура кипения составила 1610 К. Данные, приведенные Вартенбергом [22], дают заниженные результаты по давлению пара (на 7,5 мм при 1250 К), в то время как теплота испарения меняется слабо ($\Delta H_{исп}$ = 37,2 ккал/моль). Кангро [23] исследовал давление пара хлористого лития методом потока с азотом в качестве газа-носителя. В диапазоне измеряемых температур они удовлетворительно совпадают с ранее рассмотренными экспериментальными данными. Х.Л.Стрелец в работе [8] производил измерения двумя методами. Метод точек кипения дал совпадение с данными работы [22], а переноса – с данными [20]. Последние измерения, опубликованные Г.И.Новиковым в работах [54,58], также дают хорошее согласие с данными [20]. Опубликованная в справочнике [64] зависимость для давления пара дает совпадение с работами [20, 8]. Полученные в нашей работе экспериментальные данные, обработанные методом наименьших квадратов, дали в координатах $\lg P - \frac{1}{T}$ следующую зависимость:

$$\lg P = - \frac{8288}{T} + 8{,}055 , \qquad (1)$$

что хорошо согласуется с данными [58,22].(Здесь и в дальнейшем давление пара приводится в мм рт.ст.). При рассмотрении сводки всех экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, можно выбрать наиболее надежные. Константы А и В в уравнении будут соответственно – 8140 и 7,94. Данные по теплотам и энтропиям испарения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Теплота испарения, ккал/моль	Энтропия испарения, э.е.	Литература	Теплота испарения, ккал/моль	Энтропия испарения, э.е.	Литература
36,87	–	[20]	36,80	35,20	[8]
37,20	35,70	[22]	46,80	45,30	[56^x)]
32,85	32,75	[23]	37,25	37,25	[54]
36,70	35,30	[8]	37,15	36,30	[58]

x) процесс сублимации.

1.2. Давление пара хлористого натрия

Для хлористого натрия экспериментальных данных значительно больше, чем для хлористого лития. Измерения давления пара методом точек кипения над расплавленным хлористым натрием, выполненные в работах [20,21,25,26], хорошо согласуются друг с другом. Кангро [23] дает завышенные результаты при применении метода потока по давлению пара, но заниженные по теплоте испарения. Приведенные в работе [32] данные по сублимации NaCl также дают завышенные результаты, в то время как данные по процессу испарения хорошо согласуются с данными [20,21]. Бартон и Блюм [36] приводят зависимости, близкие к [21]. Данные [65] дают немного заниженные результаты по сравнению с работой [20]. Хорошими следует признать данные, приведенные в работе В.Н. Кушкина и В.В.Родякина [59]. Особенно хорошо они описывают давление пара в области высоких температур. Справочные данные [64] дают завышенные результаты в области высоких температур и удовлетворительное совпадение с данными [20,21] при низких температурах. Завышенные результаты приведены в работе [58]. Полученные в нашей работе экспериментальные данные хорошо описывают давление насыщенного пара в диапазоне измеренных температур ($\Delta H_{исп}$ = 49,6 ккал/моль, $\Delta S_{исп}$ = 39,15 э.е.). Зависимости логарифма давления от обратной температуры представлены на рис. 1. В табл. 2 приведена сводка основных характеристик процесса испарения хлористого натрия.

Таблица 2

Теплота испарения, ккал/моль	Энтропия испарения, э.е.	Литература	Теплота испарения, ккал/моль	Энтропия испарения, э.е.	Литература
46,65	–	[20]	43,10	37,6	[56]
43,10	38,1	[21]	39,55	38,95	[58]
38,75	36,20	[23]	42,40	38,80	[59]

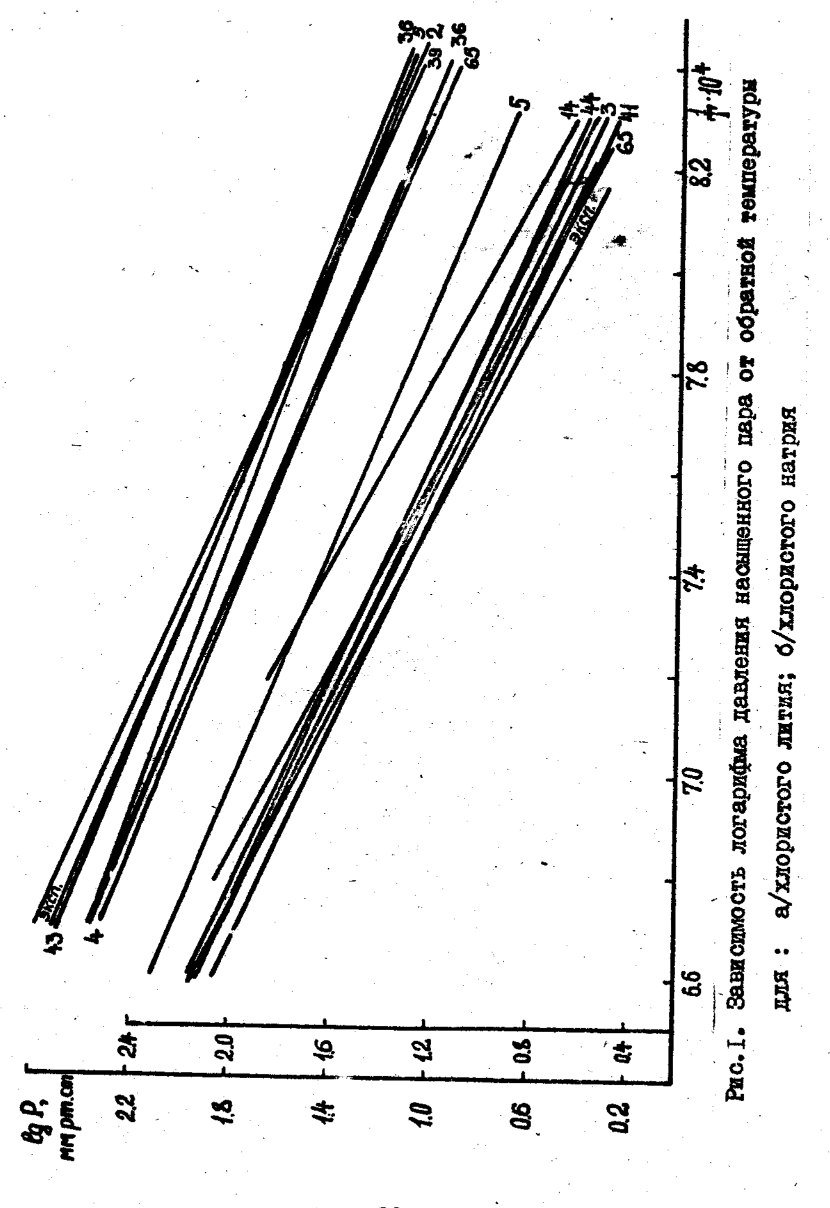


Рис.1. Зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры для : а/хлористого лития; б/хлористого натрия

1.3. Давление пара хлористого калия

Самые многочисленные экспериментальные данные представлены в литературе для давления пара чистого хлористого калия. Практически для всех данных наблюдается хорошее взаимное согласие. Так, при 1250 К разброс в давлении пара почти всех измерений составил всего 2 мм рт.ст. Особенно близки друг к другу экспериментальные данные Фиокка и Родебуша [21], Майера [32], Бартон и Блюма [36]. Хорошее совпадение с ними мы наблюдаем в работах авторов [25,26,57,64,65]. Среди измерений давления пара хлористого калия, выполненных в нашей стране, очень близкое совпадение во всем диапазоне исследованных температур наблюдается в работах Г.И.Новикова [43,45], В.И.Глазова и И.И.Нарышкина [51]. Их можно принять за самые надежные, и процесс испарения в этом случае описываем следующими характеристиками : $\Delta H_{исп}$ = 46,64 ккал/моль, $\Delta S_{исп}$ = 38,85 э.е. Несколько завышенными представляются данные, приведенные в работах [23,8] . Эти работы выполнены методом потока с инертным газом. Заниженные результаты по давлению пара приведены в работе Руффа [20].

Наши экспериментальные данные, обработанные методом наименьших квадратов, представим следующим двучленным уравнением:

$$\lg P = -\frac{9369}{T} + 8,551 \quad , \qquad (2)$$

и характеристики процесса испарения будут: $\Delta H_{исп} = 42,85\ \frac{ккал}{моль}$, $\Delta S_{исп}$ = 39,15 э.е. Во всем диапазоне температур и давлений они дают хорошее согласие с данными работ [43,45,56,51]. Все экспериментальные зависимости приведены на рис.2, а сводка некоторых данных по процессу парообразования приведена в табл.3.

Рис.2. Зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры для : а/хлористого натрия; б/хлористого рубидия; в/хлористого цезия

Таблица 3

Теплота испарения, ккал/моль	Энтропия испарения, э.е.	Литература	Теплота испарения, ккал/моль	Энтропия испарения, э.е.	Литература
4I,I3	-	[20]	4I,I0	37,85	[8]
4I,66	38,2	[2I]	40,75	38,I0	[8]
34,I0	33,I5	[23]	4I,70	38,20	[56]
5I,80	6I,50	[30]	4I,50	38,I0	[57]
50,80	-	[47]	39,85	36,85	[59]
42,64	38,85	[5I]			

I.4. Давление пара хлористого рубидия

Для давления насыщенного пара хлористого рубидия наблюдается наибольшее расхождение экспериментальных данных. При описании прямолинейной зависимостью данных работы [20] получается большой разброс. Математическая обработка дает значение теплоты испарения $\Delta H_{исп}$ = 46,58 ккал/моль. Хорошее согласие с этими экспериментальными данными в работах [56,65], хотя наблюдается несколько более высокое значение для теплоты испарения (48,45 ккал/моль). Опытные данные [32] так же, как и [22,64], дают завышенные значения давления пара во всем диапазоне температур. Еще более завышенные результаты получены в работе [23] при измерении давления насыщенного пара методом потока. Наши экспериментальные данные можно представить уравнением

$$\lg P = -\frac{9006}{T} + 8,217. \quad (3)$$

Они хорошо согласуются с результатами работ [20,56]. Данные для $\Delta H_{исп}$ и $\Delta S_{исп}$ по рассматриваемым литературным источникам представлены в табл.4 и на рис. 2.

Таблица 4

Теплота испарения, ккал/моль	Энтропия испарения, э.е.	Литература
46,58	-	[20]
35,70	33,50	[23]
47,45	41,65	[56]
37,80	36,05	[22]
47,20	-	[64]

I.5. Давление пара хлористого цезия

Как видно из рис.2, между всеми литературными данными по давлению пара хлористого цезия [21,22,54,56,64] наблюдается хорошее согласование. Несколько завышенными являются данные авторов [23], выполненные методом переноса, и данные [47], представленные трехчленным уравнением. Разброс в давлении пара при температуре 1250 К составляет для метода точек кипения 34 ± 3,0 мм рт.ст. Полученные нами экспериментальные данные описываем уравнением

$$\lg P = -\frac{8275}{T} + 8,119 . \qquad (4)$$

Сравнение опытных данных по энтропии и теплоте испарения произведено в табл. 5.

Таблица 5

Теплота испарения, ккал/моль	Энтропия испарения, э.е.	Литература	Теплота испарения, ккал/моль	Энтропия испарения, э.е.	Литература
39,75	-	[20]	38,45	37,95	[23]
37,85	37,40	[21]	37,80	37,40	[54]
37,40	36,9	[22]	38,55	38,20	[56]

2. Хлориды щелочноземельных металлов

2.1. Давление пара хлористого бериллия

И.Н.Шейко и В.Г.Фещенко [7] изучили давление насыщенного пара над твердой и жидкой фазами. При 600 К оно составило соответственно 3,3 и 4,75 мм рт.ст. , а при 700 К - 126 и 111,5 мм рт.ст. Теплоты сублимации и испарения равны соответственно 30,9 и 26,25 ккал/моль. Из справочных данных [64] теплота испарения составляет 33,0 ккал/моль.

2.2. Давление пара хлористого магния

К.Беркович [46] приводит оценочные данные по давлению пара $MgCl_2$ (ΔH_T = 50,70 ккал/моль, ΔS_T = 34,86 э.е.). Трехчленное уравнение Шриера [47] удовлетворительно описывает общее давление пара для T = 1300 К ($\Delta H_{исп}$ = 53,7 ккал/моль). Экспериментальные данные, приведенные в работе [8] , дают завышенные результаты в случае применения метода потока и согласующиеся с работой [47] в случае метода точек кипения. Сильно завышенные данные [59] по давлению пара, особенно в области низких температур, дают и завышенные значения для теплот испарения. Заниженные значения давления пара во всем диапазоне температур приведены в работе [62]. Полученные в нашей работе экспериментальные данные дали хорошее совпадение с работой [47] во всем диапазоне температур. Они могут быть описаны следующим уравнением:

$$\lg P = -\frac{8880}{T} + 8,260 . \qquad (5)$$

Значения теплот и энтропий испарения для рассмотренных работ приведены в табл. 6.

Таблица 6

Теплота испарения, ккал/моль	Энтропия испарения, э.е.	Литература
45,50	41,7	[8]
45,20	41,9	[8]
32,7	32,6	[59]
40,20	37,8	наши

2.3. Давление пара хлористого кальция

Данные по давлению пара чистого $CaCl_2$ очень немногочислены. Г.И.Новиков и Ф.Г.Гаврюченко в работе [48] привели данные по испарению и сублимации хлористого кальция. По данным Б.Н. Кушкина и В.В.Родякина [59] зависимость давления насыщенного пара от температуры описывается следующим уравнением:

$$\lg P = -\frac{9620}{T} + 7,23 . \quad (6)$$

2.4. Давление пара хлористых стронция и бария

Опытных данных по давлению пара чистых хлоридов стронция и бария практически нет. Лишь Г.И.Новиков в работе [48] дает следующее трехчленное уравнение для $SrCl_2$ и $BaCl_2$:

$$\lg P = -\frac{18430}{T} + 7,15\lg T + 34,55 ; \quad (7)$$

$$\lg P = -\frac{17800}{T} + 6,69\lg T + 32,79 . \quad (8)$$

3. Давление пара хлоридов редкоземельных металлов (р.з.м.)

Результаты исследований различных авторов для термодинамики испарения хлоридов р.з.м. сведены в табл. 7.

4. Хлориды металлов группы железа

4.I. Давление пара хлористого кобальта

Данные, приведенные в справочнике [64], описывают зависимость давления насыщенного пара от температуры трехчленным уравнением для процессов испарения и сублимации. В работе [55] приведены результаты для процесса сублимации $CoCl_2$ в диапазоне температур 1015-1144 К, но точность их определения весьма невелика. Измерения, произведенные авторами работы [60] методами Кнудсена и торзионно-эффузионным, дали следующие уравнения:

$$\lg P = 11,678 - \frac{10,880}{T} \text{ (ат.)} , \quad (9)$$

и

$$\lg P = 12,466 - \frac{11,520}{T} \text{ (ат.)} . \quad (10)$$

Экспериментальные данные, полученные в нашей работе, обработаны методом наименьших квадратов и выражаются уравнением

$$\lg P = 8,640 - \frac{7633}{T} . \quad (11)$$

Они показали хорошее совпадение с данными [64] во всем диапазоне исследованных температур.

4.2. Давление пара хлористого никеля

Для хлористого никеля характерна одна особенность в его физических свойствах - разность между температурой плавления и

Таблица 7

Термодинамические свойства хлоридов р.з.м.

Хлорид	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Коэфф. уравнения $\lg P = A \cdot T^{-1} + B \lg T + C$: A	B	C	$\Delta H_{исп}$, ккал/моль	$\Delta S_{исп}$, э.е.	$\Delta H_{пл}$, ккал/моль	$\Delta S_{пл}$, э.е.	Литература
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II
$ScCl_3$ тв	957	I067	I4233	-	I4,370	65,2	65,7	-	-	[6,8,74]
	960,940	-	-	-	-	-	-	-	-	[7I,73]
YCl_3 тв	700	I503	I7470	-9,06I	42,I96	-	-	-	-	[75,76]
	709	I5I0	-	-	-	-	-	-	-	[77,78]
$LaCl_3$ тв	862	-	I5796	-	II,828	72,2	54,I	I3,0	II,5	[79-8I]
ж	852	I750	I8392	-9,06I	4I,983	-	-	9,0	37,7	[75-77,8I]
	-	I570	I5940	-	8,654	73,0	39,6	-	8,0	[82]
$CeCl_3$ ж	8I7	I727	I5544	-	I2,035	63,7	56,5	8,7	36,43	[79-8I]
	802	I720	I8I53	-9,06I	42,0II	-	-	-	-	[75,76]
	8I2	I730	I4860	-	8,I25	68,0	37,2	-	7,4	[70,78,82]
$PrCl_3$ ж	786	I707	I5439	-	I2,I2I	70,6	55,5	-	-	[79,80]
	776	I7I0	I7946	-9,06I	4I,98I	-	-	-	-	[70,76,78]
	-	I700	I38I0	-	7,563	63,2	34,6	-	7,6	[75,8I]
$NdCl_3$ ж	758	I690	I5I45	-	I2,0I4	64,8	55,0	I2,0	II,6	[80,8I]
	760	I680	I769I	-9,06I	4I,84I	-	-	8,0	33,5	[70,69,76]
	-	I55I	I2930	-	7,089	59,2	32,4	-	7,8	[82]

Продолжение табл. 7

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II
$SmCl_2$ ж	740	2030	I4770	-2,5	I7,89	56,5	25,4	-	-	[75,84]
	-	I950,2000	I3640	-	9,3I	55,0	-	-	-	[78,83]
$SmCl_3$ ж	682,698	разл	-	-	-	-	-	-	-	[70,75,79]
$EuCl_3$ ж	623	разл	-	-	-	30,9	-	-	-	[70,78,79]
$EuCl_2$ ж	723	2I90	I4770	2,5	I7,36	55,3	22,5	-	-	[84]
		разл	I3040	-	8,30	55,0	-	-	-	[77,78,79] [83,88]
$GdCl_3$ ж	600,602	I580	-	-	-	44,0	-	9,6	II,0	[73,78,85] [89]
$TbCl_3$ ж	582,588	I550	-	-	-	42,0	-	-	-	[75,79,85] [78]
$DyCl_3$ ж	647	I530	I08I0	-	8,860	49,5	40,6	-	-	[78,79,86]
	654	I5I0	-	-	-	-	-	-	-	[75]
$HoCl_3$ ж	720	I5I0	-	-	-	62,7	-	7,0	7,I	[78,79,8I] [85]
	7I8	I500	-	-	-	-	-	-	-	[73,75]
$ErCl_3$ ж	776	I500	-	-	-	-	-	7,8	7,4	[78,79,8I]
	774	-	-	-	-	-	-	-	-	[75]
$TuCl_3$ ж	824	I490	-	-	-	77,5	-	-	-	[78,79,85]
	82I	I490	-	-	-	-	-	-	-	[75]
$YbCl_2$ ж	723	2I05	I4770	2,5	I7,53	55,7	23,4	-	-	[75,84]
	-	I900	-	-	-	50,0	-	-	-	[83,85]
	-	-	I3040	-	8,47	-	-	-	-	[88]
$YbCl_3$ ж	865	разл	-	-	-	47,7	-	-	-	[78,79,85]
	854	разл	-	-	-	-	-	-	-	[75]
$LuCl_3$ ж	925	I480	I0646	-	9,I845	48,7	42,0	-	-	[78,79,87]
	892	-	-	-	-	-	-	-	-	[75]

кипения составляет всего несколько градусов, в связи с этим в литературе не содержится данных по давлению пара над жидкой фазой. Для процесса сублимации авторы [64] дают следующую зависимость:

$$\lg P = -13300 \cdot T^{-1} - 2{,}68 \cdot \lg T + 21{,}88 \qquad (12)$$

для интервала температур 298–1260 К.

По данным [35] процесс сублимации описывается следующими характеристиками: $\Delta H_{субл} = 53{,}8$ ккал/моль, $\Delta S_{субл} = 43{,}3$ э.е. Авторы [63] приводят уравнение

$$\lg P_{NiCl_2} = -\frac{11666 \pm 100}{T} + 12{,}322 \pm 0{,}18 . \qquad (13)$$

Для описания термодинамических свойств жидких расплавов на основе хлористого никеля необходимо оценить его теплоту и энтропию испарения. По известному уравнению при температуре T К

$$\Delta H^{исп} = \Delta H^{субл} - \Delta H^{плав}, \qquad (14)$$

используя данные работы [67], оценим теплоту испарения $\Delta H^{исп}$. Для этого выбираем $T = T_{плав}$. В данной точке имеем равновесие $P^{нас}_{тв-газ} = P^{нас}_{ж-газ}$. Отсюда, решая систему уравнений, получим для процесса испарения следующее двухчленное уравнение:

$$\lg P_{NiCl_2} = -\frac{7629}{T} + 9{,}232 . \qquad (15)$$

4.3. Давление пара хлористого марганца

Для хлористого марганца имеются лишь данные для процесса сублимации [64], для процесса испарения экспериментальные данные отсутствуют. Наши исследования для процесса испарения дали следующее уравнение:

$$\lg P = -\frac{8343}{T} + 8{,}447 . \qquad (16)$$

4.4. Давление пара хлористого железа

В литературе отсутствуют данные по давлению пара хлористого железа. В работе [64] описывается зависимость давления пара от температуры следующим уравнением:

$$\lg P = -\frac{9475}{T} - 5{,}23 \cdot \lg T + 26{,}53 . \qquad (17)$$

Наши экспериментальные данные дали следующую зависимость:

$$\lg P = -\frac{6362}{T} + 7{,}85 , \qquad (18)$$

и они близко совпадают с данными [64].

5. Явление димеризации в газовой фазе

Многочисленными исследованиями показано, что в парах кроме простых молекул исходного вещества присутствуют более сложные формы, состоящие из двух-трех и более молекул. Это явление должно обязательно учитываться в строгих термодинамических расчётах, так как количество димерных и более сложных молекул в большинстве случаев колеблется от нескольких процентов до нескольких десятков процентов от количества пара.

Г.И.Новиковым [84] было высказано, что полимеризация, димеризация в частности,– явление общее. Оно проявляется как для элементарных (Ag_2, P_4, S_8), так и для различных неорганических соединений: $(NbF_5)_4$, $(CuCl)_6$, $(LiOH)_2$ и др.

Рассматривая вопрос об изменении содержания димерных молекул в области насыщенного пара, Н.П.Маркузин [85] приходит к следующему выражению:

$$\frac{d \ln X_2}{dT} = \frac{[\Delta H_{исп}(1 - X_2) + \Delta H_{дим}] X_1}{RT(1 + X_2)}, \qquad (19)$$

где X_1 и X_2 – молярные доли мономеров и димеров в паре; $\Delta H_{исп}$ – брутто теплота испарения 1 моля пара; $\Delta H_{дим}$ – теплота образо-

вания I моля димера. Так как $\Delta H_{исп}$ всегда положительна, а $\Delta H_{дим}$ – отрицательна, то

$$\frac{d\ln X_2}{dT} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \Delta H_{исп}(1+X_2) \gtrless \Delta H_{дим}. \qquad (20)$$

Из уравнения (20) следует, что содержание димерных молекул в насыщенном паре с ростом температуры может как уменьшаться, так и увеличиваться. Основным экспериментальным методом для определения явления полимеризации является масс-спектроскопия. В других случаях применяется комбинация двух или нескольких независимых методов.

Для интересующих нас хлоридов наиболее общим является процесс димеризации. Более сложные молекулярные формы встречаются редко, вдобавок количество этих форм в паре незначительно и не превышает нескольких долей процента. Поэтому термодинамические характеристики образования сложных форм мы в дальнейших расчётах использовать не будем. В табл. 8 приведена сводка данных по димеризации хлоридов щелочных металлов по уравнению $(MCl)_2(г) = 2MCl(г)$.

Таблица 8

Хлорид	$-\Delta E$, ккал/моль	$-\Delta H$, ккал/моль димера	$-\Delta S$, кал/моль·град димера	Т, К	Литература
LiCl	51,I ± 0,3	–	32,5 ± 0,3	870	[37,86]
	–	50,I	–	800	[42]
	–	52,9	–	800	[37,42]
	52,I	52,I	32,I	I000	[37,86]
NaCl	48,0 ± I,7	–	28,8 ± I,3	I300	[44]
	44,6 ± 0,9	–	29,5 ± I,0	920	[37,86]
	43,I ± 0,9	–	28,8 ± I,0	I300	[37,44]
	48,3 ± 0,8	–	30,0 ± 0,7	I300	[44,88]
	–	44,7	–	930	[42]
	–	47,2	–	930	[42,89]
	–	46,4	–	930	[37,42]
	–	5I,8	–	930	[42,88]
	–	48,5	29,0	I000	[37,9I]

Хлорид	$-\Delta E$, ккал/моль	$-\Delta H$, ккал/моль димера	$-\Delta S$, кал/моль·град димера	Т, К	Литература
KCl	4I,2 ± 2,3	–	27,I ± I,7	I300	[44]
	45,8 ± 0,7	–	34,8 ± 0,8	897	[37,86]
	44,2 ± 0,7	–	34,I ± 0,8	I300	[37,44]
	38,0 ± 0,6	–	25,5 ± I,0	I300	[44,88]
	–	4I,5	–	900	[42]
	–	47,6	–	900	[37,42]
	–	4I,7	–	900	[42,88]
	–	44,5	28,4	I000	[37,87] [88]
	–	45,7 ± 4,I	29,3 ± 2	I300	[49]
RbCl	39,4 ± 2,0	–	27,3 ± I,5	I300	[44]
	48,0 ± 0,5	–	39,7 ± 0,6	866	[37,86]
	46,3 ± 0,5	–	38,9 ± 0,6	I300	[37,44]
	–	37,I	–	880	[42]
	–	49,7	–	880	[37,42]
	–	4I,7	28,I	I000	[37]
CsCl	34,7 ± I,I	37,7 ± I,0	25,3 ± I,0	I300	[44]
	–	38,9	–	8I5	[42]
	–	39,0	28,0	I000	[37,86]
		32,2 ± 3,I	2I,0 ± 2,5		[49]

Для хлоридов щелочноземельных металлов в литетаруре приведены лишь данные по димеризации хлористого магния [47]. Для реакции диссоциации Mg_2Cl_4 (г) = $2MgCl_2$ (г) при I300 К $\Delta H^0_{дим}$ = 32,0 ± 4,5 ккал/моль димера и $\Delta S_{дим}$ = I8,8 ± 2 э.е. Для хлоридов кальция, стронция и бария данные о димеризации или полимеризации в газовой фазе в литературе отсутствуют.

Для хлоридов металлов группы железа авторы [39], используя данные масс-спектроскопии, приводят следующие термодинамические характеристики для процесса $Me_2Cl_4(г) = 2MeCl_2(г)$ (табл.9).

Таблица 9

Хлорид	T,K	ΔF^0_T	ΔH^0_T	Литература
$MnCl_2$	888	9,3	37,7	[39]
$FeCl_2$	665	I5,4	36,3	[39,40]
$CoCl_2$	8I7	9,3	35,5	[39]
$NiCl_2$	754	I4,2	39,6	[39,94]

Причем ΔH^0_T для $FeCl_2$ рассчитано из данных [40], а для $NiCl_2$ из данных [35]. Точность определения теплоты диссоциации димеров составляет ±3,0 ккал/моль димера. В табл. 9 для всех хлоридов значение энтропии диссоциации принимается равным 3,2 ± 3,0 кал/моль·град димера. Р.Шунмакер [40] для равновесия $2FeCl_{2(г)} = Fe_2Cl_{4(г)}$ приводит $\Delta H^0_{640} = 56 \pm 3,0$ ккал/моль димера, а для равновесия $Fe_2Cl_{4(г)} = 2FeCl_{2(г)}$ $\Delta H^0_{640K} =$ 32 ± 3,0 ккал/моль димера, $\Delta S_T = 26 \pm 5,0$ э.е. Причем в газовой фазе содержится до 25 % димеризованных молекул. Произведенные в нашей работе исследования давления пара двумя независимыми методами (методом точек кипения и методом переноса) дали сходящиеся результаты. На основании этого было сделано заключение об отсутствии явления димеризации $CoCl_2$ в газовой фазе.

6. Давление насыщенного пара в бинарных хлоридных системах

6.I. Система $(AlCl_3)_2 - BiCl_3$

Авторами [93] тензиметрическим методом с помощью мембранного манометра измерено давление насыщенного и ненасыщенного пара чистых $AlCl_3$ и $BiCl_3$,показано хорошее согласие с литературными данными [94,95] . Определено давление и состав насыщенного пара в системе $AlCl_3 - BiCl_3$. Вычислены значения константы равновесия диссоциации парообразной комплексной формы $AlBiCl_6$ и термодинамические характеристики этого процесса: $\Delta H^0_T =$

= I5,0 ккал/моль, $\Delta S^0_T = 2I,3$ э.е. Зависимость константы равновесия реакции диссоциации $AlBiCl_6 = AlCl_3 + BiCl_3$ от температуры выражается уравнением

$$\lg K_{ат} = 4,8888 - \frac{3261,5}{T}.$$

По данным [95] температурная зависимость этой же константы равновесия от температуры передается уравнением

$$\lg K_{ат} = 7,1656 - \frac{6201}{T}.$$

6.2. Система $AlCl_3 - GaCl_3$

Для этой системы определен только спектр масс [96]. Он состоит из ионов $GaCl_2^+$, $AlCl_2^+$, $Ga_2Cl_5^+$, $Al_2Cl_5^+$, $GaAlCl_5^+$. По температурной зависимости ионных токов в интервале 32I – – 378 К по уравнению Клаузиуса-Клапейрона при использовании пропорциональности логарифма давления произведению (I/T) были найдены теплоты сублимации.

Таблица I0

Ионы	Исходные молекулы	$\Delta H_{субл}$	Уравнение реакции	$\Delta H_{дис}$
$GaCl_2^+$	$GaCl_3$	29,5	$Ga_2Cl_6 = 2GaCl_3$	20,3
$Ga_2Cl_5^+$	Ga_2Cl_6	38,9		28,4
$AlCl_2^+$	$AlCl_3$	3I,2	$Al_2Cl_6 = 2AlCl_3$	24,9
$Al_2Cl_5^+$	Al_2Cl_6	33,9		I,3

В последних графах табл.I0 приведены теплоты диссоциации существующих газообразных форм. Они были найдены по уравнению изохоры реакции

$$\frac{d\ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{дис}}{R},$$

а вместо констант равновесия реакций диссоциации димерных молекул и молекул $GaAlCl_6$ были использованы пропорциональные величины

$$K'_1 = \frac{I^2_{GaCl_2^+} \cdot T}{I_{Ga_2Cl_5^+}} ; \qquad K'_2 = \frac{I^2_{AlCl_2^+} \cdot T}{I_{Al_2Cl_5^+}} ;$$

$$K'_3 = \frac{I_{GaCl_2^+} \cdot I_{AlCl_2^+} \cdot T}{I_{GaAlCl_5^+}} ; \qquad K'_4 = \frac{I_{Ga_2Cl_5^+} \cdot I_{Al_2Cl_5^+} \cdot T}{I^2_{GaAlCl_5^+}} .$$

6.3. Система $Al_2Cl_6 - HgCl_2$

Для этой системы в работе [6] статическим методом с применением стеклянного нуль-манометра измерено давление пара для двух составов 79,4 и 74,5 мол.% $AlCl_3$. Для равновесия $(AlCl_3 \cdot HgCl_2) = (AlCl_3) + (HgCl_2)$ термодинамические характеристики равны: ΔH^o_T = I5,3 ккал/моль, ΔS^o_T = 24,6 э.е.

6.4. Система $AlCl_3 - NaCl$

Самые ранние данные по давлению пара в этой системе приведены В.А.Плотниковым [97]. Измерения производили динамическим методом, аналогичным методу Вартенберга [98], но в несколько более упрощенном варианте. В качестве газа-носителя использовали воздух. Упругость пара при 700°С для 50 мол.% $AlCl_3$ равна I55 мм рт.ст.,для 33,3 мол.%-94,0 мм рт.ст. и для 25,75 мол.% - 38 мм рт.ст. Авторы [97] в расчётах предполагали, что пар состоит лишь из $AlCl_3$ и отсутствует ассоциация в паровой фазе. Согласно данным [99] выше 600°С молекулы $AlCl_3$ мономерны. Более позднее исследование [I00] было проведено статическим методом над чистым $AlCl_3$ и над предполагаемым соединением $NaAlCl_4$. К сожалению, автор не приводит экспериментальных данных, и трудно судить о точности эксперимента.

Н.В.Галицкий и К.П.Минина [I0I] двумя независимыми методами (газового насыщения и тензиметра с мембранным нуль-манометром) определили давление насыщенного пара чистого $AlCl_3$. Зависимость его от температуры над твердым $AlCl_3$ может быть описана уравнением

$$\lg P = -\frac{6020}{T} + 16,38 .$$

Термодинамические характеристики процесса сублимации будут: $\Delta H_{T_{суб}}$ = 27,5 ± 0,5 ккал/моль, $\Delta S_{T_{суб}}$ = 6I,4 ± I,0 э.е., и температура сублимации $T_{суб}$ = 446 К.

Данные Майера [28], Стелла [I03], Келли [I04,I05] удовлетворительно совпадают с результатами работы [I0I]. Исключение составляют данные Н.М.Нарышкина [I06], где теплота сублимации на 5,2, а энтропии на I0 единиц ниже.

6.5. Системы $BaCl_2 - CsCl (LiCl)$

Методом точек кипения для бинарных смесей измерено [I07] давление насыщенного пара в системах $BaCl_2 - CsCl$ и $BaCl_2 - LiCl$. Математически обработанные коэффициенты А и В в уравнении $\lg P = -AT^{-1} + B$ приведены в табл. II.

Таблица II

Мол.% $BaCl_2$	Температурный интервал, °С	A	B	Среднеквадратичный разброс $\pm \Delta \lg P$
Система $CsCl - BaCl_2$				
I2,5	I03I-I242	8066	7,88	0,0I3
25,0	I035-I250	8275	7,98	0,0I7
37,0	I038-I242	8200	7,78	0,026
50,0	I03I-I224	8037	7,46	0,0I9
Система $LiCl - BaCl_2$				
I2,5	I063-I2I3	7523	7,I4	0,03I
25,0	I034-I238	70I2	6,56	0,0I4
37,7	I07I-I223	7068	6,48	0,027
50,0	II03-I22I	7I33	6,40	0,026
67,0	II25-I224	7375	6,38	0,026

Для расплавов с большой концентрацией $BaCl_2$ наблюдается большой разброс экспериментальных данных. Это, по-видимому, обусловлено значительным взаимодействием $BaCl_2$ со стенками кварцевого сосуда. Если рассмотреть ход изотерм давления пара, то для обеих систем наблюдаются, примерно, одинаковые отклонения от аддитивности (отрицательные).

6.6. Система $BeCl_2 - KCl$

Авторы [7] исследовали давление насыщенного пара над чистым $BeCl_2$ и над расплавленными бинарными смесями $BeCl_2 - KCl$. Применялся метод насыщения газового потока. Для этой системы исследовались два промежуточных расплава: 49,5 и 65,0 мол.% $BeCl_2$. Система близка к идеальной. Эмпирические уравнения имеют вид:

$$\lg P = -2280{,}4 \cdot T^{-1} + 4{,}388 \qquad (49{,}5\%\ BeCl_2);$$

и

$$\lg P = -3237{,}1 \cdot T^{-1} + 6{,}347 \qquad (65{,}0\%\ BeCl_2).$$

6.7. Система $BeCl_2 - NaCl$

И.Н.Шейко и В.Г. Фещенко [7] исследовали давление пара над расплавами $BeCl_2 - NaCl$. Исследовалось четыре промежуточных состава:

$$\lg P = -4811{,}42 \cdot T^{-1} + 8{,}76 \qquad (80{,}0\%\ BeCl_2)$$

$$\lg P = -3835{,}8 \cdot T^{-1} + 7{,}17 \qquad (65{,}0\%\ BeCl_2)$$

$$\lg P = -2925{,}21 \cdot T^{-1} + 5{,}66 \qquad (51{,}0\%\ BeCl_2)$$

$$\lg P = -2448{,}39 \cdot T^{-1} + 4{,}29 \qquad (42{,}9\%\ BeCl_2)$$

Величины, полученные при расчёте из этих уравнений, и экспериментальные данные хорошо укладываются на прямую линию закона Рауля.

6.8. Система $BiCl_3 - NaCl$

Н.В.Карпенко [108] производил измерения статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром для пяти промежуточных составов бинарной смеси $BiCl_3 - NaCl$. Коэффициенты A и B уравнений $\lg P = -A/T + B$, описывающих зависимость давления (мм рт.ст.) насыщенного пара в системе $BiCl_3 - NaCl$ различного состава от температуры, приведены в табл.12. Определен брутто-состав пара и рассчитаны парциальные давления всех молекулярных форм в паре. Для равновесия $(NaBiCl_4) = (NaCl) + (BiCl_3)$ по наклону и положению зависимости $\lg K_{комп} = f(1/T)$ методом наименьших квадратов рассчитаны ΔH°_T и ΔS°_T процесса. Они равны соответственно 54,0 ± 0,5 ккал/моль и 38,0 ± 0,5 э.е.

Таблица 12

$BiCl_3$, мол.%	A	B	t, °C
25,0	3480	6,6178	400 - 600
40,0	3125	6,5208	350 - 550
50,0	3521	7,2408	350 - 500
60,0	3719	7,6408	350 - 500
80,0	3819	8,1008	350 - 450
100,0	4048	8,5640	240 - 440

6.9. Система $CaCl_2 - KCl$

В работе [109] приведены данные по давлению пара в системе $CaCl_2 - KCl$ при двух температурах (1050 и 1150°C) над расплавами, содержащими 25,50 и 75 мол.% KCl. Из приведенных данных следует, что в рассматриваемой системе наблюдаются лишь небольшие отрицательные отклонения от закона Рауля. С помощью метода точек кипения путем анализа конденсатов, образующихся с более холодной части прибора, получены данные по брутто-составу пара. На основании их получены давления пара всех молекулярных форм и рассчитаны некоторые термодинамические свойства парообразных веществ. Для реакции $(KCaCl_3) = (KCl) + (CaCl_2)$

значение констант равновесия при 1050°С $K_p = 1{,}31 \cdot 10^{-4}$, а при 1150°С $K_p = 7{,}71 \cdot 10^{-4}$(ат).

Эту систему позднее исследовали А.Л.Кузьменко и Г.И.Новиков [111] с помощью метода точек кипения. Данные по давлению пара отдельных форм и общему давлению пара приведены в табл. 13.

Таблица 13

Система	Давление пара, ат	Температура, °С				
		1078	1116	1155	1198	1242
$KCl-CaCl_2$ (50 мол.% KCl)	Общее 10^{-2}	1,66	2,34	2,39	4,9	7,08
	$CaCl_2$ 10^{-4}	1,32	2,54	4,89	9,30	17,8
	KCl 10^{-2}	1,34	1,93	2,81	4,07	5,95
	$KCaCl_3$ 10^{-3}	1,32	1,87	2,71	3,91	5,66

Термодинамические характеристики парофазного равновесия следующие:

$\Delta H^\circ_T = 65{,}5 \pm 1{,}5$ ккал/моль, $\Delta S^\circ_T = 31{,}1 \pm 1{,}5$ э.е.

6.10. Система $CaCl_2 - MgCl_2$

Усовершенствованным методом точек кипения при 900 - 1050°С измерено в работе [59] давление насыщенного пара над шестью бинарными смесями $MgCl_2-CaCl_2$. Константы А и В уравнения $\lg P = -A \cdot T^{-1} + B$ приведены в табл. 14.

Таблица 14

$MgCl_2$, мол.%	A	B	$MgCl_2$, мол.%	A	B
100,0	7150	7,13	52,8	8460	7,49
82,4	7940	7,47	43,7	8350	7,28
63,6	8140	7,38	22,7	8760	7,24
58,7	8250	7,41	0,0	9620	7,23

Из данных по давлению пара рассчитаны активности $MgCl_2$ в системе $MgCl_2 - CaCl_2$. Для всех температур при составе 50 мол.% $MgCl_2$ наблюдается повышение активности, которое, по мнению авторов, вызывает ослабление межмолекулярных связей.

6.11. Система $CaCl_2 - NaCl$

В работе [111] также производились измерения давления пара для системы $CaCl_2-NaCl$. Эти данные по каждой из присутствующих в паре форм над расплавами, содержащими 50 мол.% $CaCl_2$, приведены в табл. 15.

Таблица 15

Система	Давление пара, ат	Температура, °С				
		1116	1155	1195	1242	1289
$NaCl-CaCl_2$	Общее 10^{-2}	1,66	2,39	3,46	5,12	7,40
	$CaCl_2$ 10^{-4}	2,54	4,89	9,30	17,80	4,6
	$NaCl$ 10^{-2}	1,18	1,75	2,59	3,87	5,7
	$NaCaCl_3$ 10^{-3}	1,76	2,54	3,67	5,44	7,85

Кроме этих измерений, был определен спектр масс паровой фазы. Измерения производили на масс-спектрометре типа МИ-1305 из эффузионной камеры при 790°С и ионизирующем напряжении 70 эВ. Из полученных данных следует, что наряду с мономерными и димерными формами простых хлоридов в рассматриваемой системе присутствует также и комплексная форма $NaCaCl_3$. Её термодинамические характеристики в паре при 1100-1350°С будут: $\Delta H^\circ_T = 66{,}5 \pm 1{,}5$ ккал/моль, $\Delta S^\circ_T = 30{,}6 \pm 1{,}5$ э.е.

6.12. Система $CdCl_2 - CsCl$

В работе [112] были определены парциальные давления над различными составами системы $CdCl_2 - CsCl$ при 650°С. Рассчита-

ны активности компонетов в этой системе, также определено парциальное давление комплексного соединения $CsCdCl_3$ при 650°С.

Эта же система исследовалась И.Н.Беляевым и В.В.Кесаревым [113]. Константы А и В в уравнении $\lg P = -A/T + B$ приведены в табл. 16.

Таблица 16

$CdCl_2$, мол.%	A	B	Температура, °С
80	6800	8,267	688 - 910
60	6900	8,060	716 - 930
50	7416	8,089	740 - 934
40	7694	7,900	824 - 950
33,3	8205	8,066	888 - 976
20	8205	8,066	888 - 976

Изотермы давления пара показывают сильные отрицательные отклонения от аддитивности.

6.13. Система $CdCl_2 - KCl$

В работе [113] приведены данные для давления пара, измеренные методом точек кипения,которые представлены в табл.17 в виде константы уравнения $\lg P = -A/T + B$.

Изотермы давления пара дают большие отрицательные отклонения от закона Рауля. Такой ход изотерм согласуется с измерениями термодинамической активности [114] и удельной электропроводности расплавов [115–117].

В работе Блума [118] приводятся данные по парциальным давлениям отдельных компонентов при 900°С. Для парциального давления $CdCl_2$ наблюдаются большие отрицательные, а для KCl - небольшие положительные отклонения от аддитивной прямой. К сожалению, в работе не приведены табличные данные, а графический материал не позволяет рассмотреть точную количественную зависимость.

Таблица 17

$CdCl_2$, мол.%	A	B	Температура, °С
80	6518	7,981	606 - 928
60	6691	7,867	670 - 976
50	6668	7,563	707 -1008
40	7325	7,703	780 -1036
20	9243	8,558	870 -1077

6.14. Система $CdCl_2 - LiCl$

Авторы [113] приводят для системы $CdCl_2 - LiCl$ данные в виде уравнения $\lg P = -A/T + B$, константы А и В приведены в табл. 18.

Таблица 18

$CdCl_2$, мол.%	A	B	Температура, °С
100	6942	8,563	630 - 895
80	6894	8,451	676 - 860
60	6394	7,830	654 - 964
40	6573	7,828	680 - 988
20	6234	7,080	754 -1014

Измерения производили методом точек кипения. Изотермы общего давления практически совпадают с аддитивными прямыми. Система идеальная.

6.15. Система $CdCl_2 - NaCl$

Авторы [113] производили измерения давления насыщенного пара методом точек кипения в интервале температур 652 - 1082°С. Опытные данные, обработанные методом наименьших квадратов,приведены в табл. 19.

Таблица 19

$CdCl_2$, мол.%	A	B	Температура, °C
80	6827	8,327	652 - 908
60	6702	8,040	676 - 954
40	6395	7,241	740 -1044
20	6404	6,597	877 -1082

Изотермы общего давления показывают небольшие отрицатель-ные отклонения от закона Рауля.

6.16. Система $CdCl_2 - RbCl$

И.Н.Беляев, В.В.Кесарев [113] приводят данные по давлению насыщенного пара в диапазоне температур 652-1040°C. Измерения производили методом точек кипения, математически обработанные результаты эксперимента представлены в табл. 20.

Таблица 20

$CdCl_2$, мол.%	A	B	Температура, °C
80	6631	8,155	652 - 890
60	6240	7,581	700 - 984
50	6820	7,608	760 - 983
40	6721		-1012
20	8875		-1040

Изотермы давления насыщенного пара показывают большие отрица-тельные отклонения от аддитивности.

6.17. Система $CeCl_3 - KCl$

Методом точек кипения в работе [119] измерено общее давле-ние пара и его состав в системе $CeCl_3-KCl$. Высокое содержа-ние хлоридов р.з.м. в возогнанных продуктах авторы объясняют тем, что двойные соединения $CeKCl_3$ могут переходить в пар, лишь частично разлагаясь. Давление пара измерено над четырьмя промежуточными составами бинарной системы.

6.18. Система $CoCl_2 - KCl$

Статическим методом с мембранным нуль-манометром в работе [120] определено общее давление пара над тремя расплавами. Экс-периментальные данные представлены графически. Изотермы при 950 и 800°C показывают большие отрицательные отклонения от иде-альных систем. Эмпирические зависимости вы-глядят следующим образом:

25 мол.% KCl $\lg P = -\frac{8006,3 \pm 182}{T} + 8,424 \pm 0,159$;

50 мол.% KCl $\lg P = -\frac{8169,4 \pm 90}{T} + 8,298 \pm 0,080$;

75 мол.% KCl $\lg P = -\frac{8546,7 \pm 196}{T} + 8,195 \pm 0,170$.

Термодинамические характеристики процесса диссоциации $(KCoCl_3) = (KCl) + (CoCl_2)$ приведены в табл. 21.

Таблица 21

KCl, мол.%	ΔH^0_T	ΔS^0_T
25	47,7	32,0
50	48,0	30,0
75	47,8	28,5

6.19. Система $CsCl_2 - CuCl$

А.В.Поспелов и Г.И.Новиков в работе [58] методом точек кипения определили давление пара в системе $CsCl - CuCl$. Константы А и В для всех промежуточных составов в уравнении $\lg P = -A/T + B$ приведены в табл. 22. Наблюдается плавный ход изотерм при значительном отклонении от закона Рауля. Измерен состав конденсата. Рассчитаны термодинамические свойства для процессов парообразования. Для процесса $3(2CsCl \cdot CuCl) = (Cu_3Cl_3) + 6(CsCl)$; ΔH^0_T = 222 ккал/моль, ΔS^0_T = 131 э.е., а для процесса $3(3CsCl \cdot CuCl) = (Cu_3Cl_3) + 9(CsCl)$; ΔH^0_T = 417 ккал/моль, ΔS^0_T = 259 э.е., T = 1250 K.

Таблица 22

$CsCl$, мол.%	A	B	$CsCl$, мол.%	A	B
100	8254	8,134	40	7000	7,26
90	9000	8,72	30	6900	7,18
80	8000	8,44	20	5800	6,37
70	7400	7,48	10	4700	5,63
60	7600	7,67			

6.20. Система $CsCl - ErCl_3$

Методом точек кипения авторами [122] измерено давление насыщенного пара над расплавами различного состава и проанализирован брутто-состав паровой фазы. Определен спектр в системе $ErCl_3 - CsCl$ для состава 50 мол.% $ErCl_3$, 600°С, ионизирующем напряжении 51 эВ. Из спектра масс видно, что ионы типа $CsErCl_3^+$ обладают достаточной интенсивностью, которая указывает на достоверное присутствие комплекса $CsErCl_4$ в паровой фазе.

6.21. Система $CsCl - InCl_3$

Статическим компенсационным методом с помощью стеклянного нуль-манометра измерено давление пара [123] в системе $InCl_3 - CsCl$. Приведены экспериментальные данные. Математическая обработка последних приведена в табл. 23.

Таблица 23

$InCl_3$, мол.%	A	B	Температура, К
59,9	3687	7,07	681 - 797
63,9	3413	6,57	714 - 794
64,7	3237	6,33	719 - 793
66,2	3147	6,32	728 - 819
67,9	2528	6,25	743 - 798
63,9	2952	6,18	749 - 605
70,8	2771	6,11	709 - 756
71,1	2715	6,09	764 - 805

6.22. Система $CsCl - LuCl_3$

В.А.Шнып и Г.И.Новиков [54] изучили давление насыщенного пара методом точек кипения в атмосфере аргона. Экспериментальные данные, усредненные по методу наименьших квадратов, приведены в табл.24.

Таблица 24

$LuCl_3$, мол.%	A	B
100	10646	9,1845
75	9977	8,8992
50	9419	8,6229
25	8577	8,0496

Характер полученных экспериментальных данных таков, что на изотермах давления пара наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, это указывает на сильное взаимодействие компонентов в расплаве, а, возможно, и в паре. Измерен брутто-состав пара в системе $CsCl - LuCl_3$ и, исходя из него, рассчитаны термодинамические характеристики для процесса $(CsLuCl_4) = (CsCl) + (LuCl_3)$. Они равны соответственно: $\Delta H^0_T = 53,I \pm 0,5$ ккал/моль, $\Delta S^0_T = 30,9 \pm 0,5$ э.е.

6.23. Система $CsCl - NaCl$

Авторы [I24] приводят данные по давлению пара в системе $CsCl - NaCl$, определенные эффузионно - торзионным методом. Константы А и В приведены в табл. 25. Для процесса $(CsNaCl_2) = (CsCl) + (NaCl)$: $\Delta H^0_{909 K} = 49,5 \pm I,0$ ккал/моль, $\Delta S^0_{909 K} = 28,5$ э.е.

Таблица 25

$CsCl$, мол.%	A	B	Температура, °C
80,0	I0I40	I0,68	82I - 887
67,0	I2770	I3,20	8I2 - 90I
60,0	I0930	I0,95	795 - 908
50,0	I0830	I0,92	8I0 - 903
40,0	I2880	I0,I6	806 - 9II

Эту же систему изучал Кангро [23] методом потока. Экспериментальные данные приведены для трех составов при трех температурах (860, 950 и 900°С).

6.24. Система $CsCl - NdCl_3$

В работе [I22] приведены данные для системы $CsCl - NdCl_3$.

Исследован спектр масс, рассмотрение которого показывает, что в паровой фазе в незначительном количестве присутствует комплексное соединение $CsNdCl_4$. Более тяжелых ионных форм в паре не обнаружено. Исследовано давление пара методом точек кипения и определен брутто-состав пара для трех составов, содержащих 25, 50 и 75 мол.% $CsCl$. Рассчитано давление пара всех молекулярных форм и получены термодинамические характеристики для процесса $(CsNdCl_4) = (CsCl) + (NdCl_3)$: $\Delta H^0_T = 57,2$ ккал/моль, $\Delta S^0_T = 29,8$ э.е.

6.25. Система $CsCl - PbCl_2$

В работе [II2] определены при помощи метода переноса парциальные и общие давления в системе $CsCl - PbCl_2$ при 650°С. Из данных по давлению пара рассчитаны термодинамические активности $PbCl_2$ в смесях $CsCl - PbCl_2$. Эти данные приведены в табл.26.

Таблица 26

x_{PbCl_2}	P_{PbCl_2}	P_{CsCl}	a_{PbCl_2}	x_{PbCl_2}	P_{PbCl_2}	P_{CsCl}	a_{PbCl_2}
0,000	0	0,I26	0,0	0,690	5,240	0,530	0,478
0,299	0,550	0,368	0,0I8	0,796	6,850	0,250	0,669
0,503	2,320	0,368	0,I58	0,89I	7,830	0,I50	0,779
0,507	2,360	0,80I	0,I58	I,000	9,860	0,000	I,000
0,598	3,470	0,569	0,294				

Активности компонентов показывают отрицательные отклонения от идеальности. В этой же системе, но методом точек кипения авторы [56] измеряли общее давление. Экспериментальные данные, усредненные методом наименьших квадратов, приведены в табл.27

Таблица 27

$PbCl_2$, мол.%	A	B	Температура, °C
80	7442	8,843	606 - 9I5
60	7456	8,568	636 - 978
50	7468	8,047	688 -I055
33,33	7460	7,895	7I3 -I058
20	8099	8,2I7	759 -I062

Изотермы общего давления показывают значительные отрицательные отклонения от аддитивности. Авторами проведен анализ зависимости общего давления от вида диаграммы состояния.

6.26. Система $CsCl - SnCl_2$

Н.В.Карпенко [I26] статическим методом с мембранным нуль--манометром измерил давление насыщенного пара в широком диапазоне температур. Снят спектр масс и определен брутто-состав пара, что позволило сделать заключение о наличии в газовой фазе комплексного соединения $CsSnCl_3$. Обработанные экспериментальные данные приведены в табл. 28.

Таблица 28

$SnCl_2$, мол.%	A	B	Температура, K
25,0	57I4	4,402	850 - II00
40,0	5I80	4,I06	800 - II00
50,0	537I	4,799	750 - I000
60,0	537I	4,799	750 - I000
75,0	5068	4,634	700 - 900

Для реакции $(CsSnCl_3) = (CsCl) + (SnCl_2)$ имеем $\Delta H^0_T = 45,0 \pm$

$\pm$I ккал/моль, $\Delta S^0_T = 27,0 \pm 2$ э.е. Делается попытка представить геометрическое строение димеров $CsCl$ и $SnCl_2$, а также соединения $CsSnCl_3$.

6.27. Система $CuCl - KCl$

А.Б.Поспелов, Г.И.Новиков [58] приводят для этой системы зависимости давления насыщенного пара от состава и температуры для трех бинарных смесей (25,75 и 50 мол.% $CuCl$). Изотермы общего давления пара показывают очень большие (с минимумом в области 33,3 мол.% $CuCl$) отрицательные отклонения. Для реакции $3(2KCl \cdot CuCl) = (Cu_3Cl_3) + 6(KCl)$: $\Delta H^0_{1250K} = 252$ ккал/моль, $\Delta S^0_{1250K} = $ I5I э.е., а для реакции $3(3KCl \cdot CuCl) = (Cu_3Cl_3) + 9(KCl)$: $\Delta H^0_T = 426$ ккал/моль, $\Delta S^0_T = 259$ э.е.

6.28. Система $CuCl - NaCl$

Методом точек кипения авторы [58] измерили давление пара над восемью расплавами бинарной системы $CuCl - NaCl$. Определен брутто-состав пара и на основании полученных данных найдены термодинамические характеристики для процессов:

$$3(2NaCl \cdot CuCl) = (Cu_3Cl_3) + 6(NaCl)$$

$\Delta H^0_{1250K} = 262$ ккал/моль, $\Delta S^0_{1250K} = $ I44 э.е.

и

$$3(3NaCl \cdot CuCl) = (Cu_3Cl_3) + 9(NaCl)$$

$\Delta H^0_{1250K} = $ 46I ккал/моль, $\Delta S^0_{1250K} = 253$ э.е.

6.29. Система $CuCl - RbCl$

Авторы [58] измерели давление насыщенного пара над девятью составами в системе $CuCl - RbCl$. Определили брутто-состав пара. Эти данные приведены в табл.29.

Таблица 29

$RbCl$, мол.%	A	B	$RbCl$, мол.%	A	B
90	9400	8,70	40	6900	7,0I
80	8900	8,36	30	7I00	7,I6
70	8900	8,37	20	6500	6,82
60	8900	8,37	I0	4900	5,73
50	7700	7,55			

Произведен расчёт термодинамических характеристик для следующих процессов:

$$3(2RbCl\cdot CuCl) = (Cu_3Cl_3) + 6(RbCl)$$

$\Delta H^0_{1250\,K}$ = 25I ккал/моль; $\Delta S^0_{1250\,K}$ = I40 э.е.;

$$3(3RbCl\cdot CuCl) = (Cu_3Cl_3) + 9(RbCl)$$

$\Delta H^0_{1250\,K}$ = 453 ккал/моль; $\Delta S^0_{1250\,K}$ = 259 э.е. .

6.30. Система $DyCl_3 - LiCl$.

Исследована эта система методом точек кипения [80]. Температурный интервал 900 - I250°C. Измерения производили для трех составов (25,50 и 75 мол.% $LiCl$) с анализом брутто-состава пара. Рассчитаны давления всех предполагаемых молекулярных форм в насыщенном паре. В табл.30 приведены данные по характеристике процесса диссоциации комплексного соединения.

К сожалению, в статье не приведена обработка экспериментальных данных по давлению пара над бинарными расплавами, нет ссылки на литературные данные по давлению пара чистого $DyCl_3$,хотя эти данные должны быть использованы в приведенных здесь расчетах.

Таблица 30

$DyCl_3$,мол.%	ΔH^0_T , ккал/моль	ΔS^0_T , э.е.
25	70,I	43,0
50	66,4	37,0
75	7I,8	4I,7
Среднее	69,4 ± 2	40,5 ± 2,4

6.3I. Система $ErCl_3 - KCl$

Видоизмененным методом точек кипения авторы [I29] измерили давление пара над чистыми веществами и над бинарными расплавами системы $ErCl_3 - KCl$. Определен брутто-состав пара и, исходя из всех этих данных, рассчитаны парциальные давления отдельных компонентов в паровой фазе, а для реакции диссоциации комплексного соединения

$$(KErCl_4) = (KCl) + (ErCl_3)$$

получены расчетным способом следующие термодинамические характеристики: ΔH^0_T = 60,0 ± 3 ккал/моль, ΔS^0_T = 33 ± 2 э.е.

6.32. Система $ErCl_3 - NaCl$

Г.И.Новиковым и Ф.Г.Гаврюченковым [I30] в температурном интервале 800-I200°C методом точек кипения определены общее давление и брутто-состав пара в системе $ErCl_3 - NaCl$. На основании брутто-состава рассчитаны термодинамические характеристики процесса диссоциации образующегося в паре комплексного соединения $NaErCl_4$:

ΔH^0_T = 63,0 ± 8,0 ккал/моль, ΔS^0_T = 34,0 ± 5,0 э.е.

6.33. Система $FeCl_2 - NaCl$

В работе [I3I] методом точек кипения и последующим анализом

орутто-состава пара над расплавами состава 25,50 и 75 мол. % $FeCl_2$ изучена система $FeCl_2 - NaCl$. Уравнения вида $\lg P = -A/T + B$ для этих составов приведены ниже. Определены давления всех молекулярных форм, присутствующих в паре

$$\lg P = -9448{,}4/T + 6{,}1260 \quad (25 \text{ мол.\% } FeCl_2), (1103-1433)$$

$$\lg P = -7548{,}7/T + 4{,}4488 \quad (50 \text{ мол.\% } FeCl_2), (1077-1393)$$

$$\lg P = -7487{,}4/T + 4{,}5890 \quad (75 \text{ мол.\% } FeCl_2), (933-1326)$$

Рассчитаны термодинамические характеристики процесса диссоциации $(NaFeCl_3) = (NaCl) + (FeCl_2)$:

$\Delta H^0_T = 51{,}9 \pm 1{,}4$ ккал/моль, $\Delta S^0_T = 33{,}4 \pm 3{,}9$ э.е.

6.34. Система $FeCl_2 - SnCl_2$

Б.А.Муромцев и Л.А.Назарова [132] исследовали упругость и состав пара в этой системе при 550°С в атмосфере аргона. Изотерма (550°С) показывает небольшие положительные отклонения от аддитивной прямой.

6.35. Система $FeCl_3 - KCl$

В работе [133] приведены данные по давлению насыщенного пара для двух составов (52,5 и 57,5 мол.% KCl). В этой работе нет ни экспериментальных данных, ни их математической обработки. Графический материал позволяет судить о большом разбросе экспериментальных данных. Для соединения $KFeCl_4$ приведено:

$$\lg P_{KFeCl_4} = 5.657 - 4517/T \quad (850 \leq T \leq 1100 \text{ K}).$$

6.36. Система $FeCl_3 - NaCl$

Коок [133] приводит данные по давлению пара для системы $FeCl_3 - NaCl$. Изотермы показывают положительные отклонения от закона Рауля. Для комплексного соединения определена зависимость давления насыщенного пара от температуры:

$$\lg P_{NaFeCl_4} = 7{,}496 - 5904/T \quad (750 \leq T \leq 1100 \text{ K}).$$

Эту же систему методом потока и статическим с мембранным нуль-манометром изучали авторы [101]. Данные по давлению пара и термодинамическим характеристикам испарения сведены в табл.31.

Таблица 31

Состав, мол.%		$\lg P = -A/T + B$		Темпер. интервал, К	Температура кипения, К	$\Delta H^0_{исп}$, ккал/моль	$\Delta S^0_{исп}$, э.е.
$FeCl_3$	$NaCl$	A	B				
100	0	8400	17,635	298–560	560	38,5	67,0
100	0	3250	8,410	560–590	590	14,9	25,2
64,1	35,9	3350	6,590	298–910	905	15,3	16,9
54,0	46,0	4050	6,710	298–1000	1050	18,6	17,70
52,7	47,3	5083	7,650	298–960	1055	23,3	22,1
48,1	51,9	5580	8,00	298–1010	1080	25,6	22,7
47,6	52,4	5800	8,09	298–1020	1115	26,6	23,8
36,9	63,1	5650	8,03	298–1020	1090	26,9	24,6

6.37. Системы $InCl_3 - KCl(RbCl)$

В.А.Срывцев и Е.С.Петров [123] исследовали эти системы статическим методом с мембранным нуль-манометром. Диапазон концентраций – 57–70 мол.% $InCl_3$ для системы $InCl_3 - KCl$ и 57–73 мол.% $InCl_3$ – для системы $InCl_3 - RbCl$.

В работе [134] определены термодинамические величины, характеризующие процессы смешения хлорида индия с хлоридами щелочных металлов. Знак и порядок величин указывают на наличие в расплавленных смесях солей специфических взаимодействий, приводящих к образованию комплексных солей $InCl_6^{-3}$ и $InCl_5^{-2}$.

6.38. Система $KCl - LaCl_3$

Г.И.Новиковым и А.К.Баевым [45] приведены данные по давлению насыщенного пара для трех составов в системе $KCl - LaCl_3$, полученные методом точек кипения. Путем определения брутто - состава пара найдена зависимость состава пара от состава расплава.

В последующей работе [135] произведен расчёт парциальных давлений всех предполагаемых форм в паровой фазе и константы равновесия процесса диссоциации комплексного соединения. Для процесса

$$(KLaCl_4) = (KCl) + (LaCl_3)$$

$$\Delta H^0_{1350K} = 61,4 \pm 12 \text{ ккал/моль}, \ \Delta S^0_{1350\,K} = 32,6 \pm 9,0 \text{ э.е.}$$

6.39. Система $KCl - LiCl$

Эту систему исследовали Х.Л.Стрелец и Л.М.Стуковенков [8]. Измерения производили методом точек кипения и методом переноса в токе аргона. Комбинацией этих методов определены парциальные давления всех возможных молекулярных форм пара. Константы А и В в уравнении $\lg P = -A/T + B$ приведены в табл. 32.

Таблица 32

$LiCl$, мол.%	А	В	Температура, К
87,56	9644	9,0842	1069 - 1174
72,51	10990	10,1040	1092 - 1173
58,99	10778	9,8977	1087 - 1175
42,98	12783	11,5600	1109 - 1173
23,68	11646	10,5990	1107 - 1169

Преобладающим типом молекул в газовой фазе этой системы являются мономеры и димеры, а также комплексы вида $KCl \cdot LiCl$.

6.40. Система $KCl - MgCl_2$

Методом потока и точек кипения в интервале температур 900-1150°C авторами [47] измерено давление пара над смесями $KCl - MgCl_2$ и чистыми компонентами. Рассчитаны коэффициенты активности в расплаве и давление пара комплексного соединения $KMgCl_3$. Табличных данных нет, приведен только графический материал.

Эту же систему изучали авторы [59] методом точек кипения. Приведена математическая обработка эксперимента в координатах $\lg P - 1/T$. Даны термодинамические характеристики для реакций диссоциации комплексных соединений:

$$(KMgCl_3) = (KCl) + (MgCl_2)$$

$$\Delta H^0_{1173} = 54,0 \text{ ккал/моль и } \Delta S^0_{1173} = 33,6 \text{ э.е.}$$

$$(K_2MgCl_4) = (MgCl_2) + 2(KCl)$$

$$\Delta H^0_{1173} = 84,0 \text{ ккал/моль и } \Delta S^0_{1173} = 48,25 \text{ э.е.}$$

Изотермы давления насыщенного пара показывают большие отрицательные отклонения от аддитивности.

Н.Л.Ярым-Агаев [141] определил состав насыщенного пара в этой системе при 850°C. Во всём диапазоне составов насыщенный пар более богат $MgCl_2$, чем жидкая фаза. Система значительно отличается от идеальной.

6.41. Система $KCl - NaCl$

Первые измерения для этой системы провели авторы [24]. Метод исследования - спиральный. Точку кипения определяли по интенсивности уменьшения веса. Зависимость температуры кипения от состава расплава при нормальном давлении показывает небольшие положительные отклонения.

В работе [25] исследования производили методом потока в струе азота. Измерено давление пара над составами в 75,50 и 25 мол. % $NaCl$ при $t = 1180$°C. Изотерма давления пара при этой температуре показала небольшие отрицательные отклонения от идеальности.

К.Еллинек [26] приводит для этой системы данные по давлению пара при 1250°С. Изотерма давления пара при этой температуре очень близка к идеальной.

По данным работы [23], в которой измерения производили методом потока при более низких температурах (860-990°С), давление пара также подчиняется закону Рауля. Для этой системы Н.Л.Ярым-Агаев [142] исследовал состав насыщенного пара. Из полученных экспериментальных данных следует, что изученная система является условно идеальной.

6.42. Система $KCl - NdCl_3$

Г.И.Новиков и А.К.Баев в работе [45] приводят данные по давлению пара над тремя составами системы $KCl - NdCl_3$. Измерения производили методом точек кипения. В работе даны полученные экспериментальные данные.

Для равновесия процесса диссоциации $(KNdCl_4) = (KCl) + (NdCl_3)$ из работы [135] имеем $\Delta H^0_{1350K} = 59,3 \pm 4$ ккал/моль, $\Delta S^0_{1350} = 32,6$ э.е.

6.43. Система $KCl - NiCl_2$

Авторы [63] производили измерение давления насыщенного пара статическим методом с мембранным кварцевым нуль-манометром в интервале температур 800-950°С. Изотермы общего давления пара показывают большие отрицательные отклонения от аддитивной прямой.

6.44. Система $KCl - PbCl_2$

Х.Блум [118] приводит данные по парциальному давлению компонентов в системе $KCl - PbCl_2$ при 900°С. Если для изотерм парциального давления $PbCl_2$ наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности, то для KCl они, наоборот, положительные. К сожалению, в работе не приводится экспериментальных данных, что не позволяет рассмотреть эту систему подробнее.

Эту же систему изучали в работе [56] методом точек кипения. Математическая обработка экспериментальных данных приведена в табл. 33.

Таблица 33

$PbCl_2$, мол.%	A	B	Температура, °С
80,0	7425	8,867	616 - 929
66,66	7442	8,750	630 - 937
50,0	7404	8,499	644 - 994
40,0	7470	8,278	699 - 1029
20,0	7727	7,966	748 - 1031

Изотермы общего давления пара показывают при различных температурах значительные отрицательные отклонения от аддитивности. Производится сопоставление изотерм давления пара с видом диаграмм состояния.

6.45. Система $KCl - PrCl_3$

В работе [45] приведены данные по давлению пара в этой системе. На основании этих результатов в работе [135] приведены термодинамические характеристики для процесса диссоциации комплексного соединения. $(KPrCl_4) = (KCl) + (PrCl_3)$.

$\Delta H^0_{1350K} = 59,3 \pm 4$ ккал/моль, $\Delta S^0_{1350K} = 32,6 \pm 3$ э.е.

6.46. Система $KCl - RbCl$

А.Н.Несмеянов и Л.А.Сазонов [136] методом Кнудсена с применением радиоактивных индикаторов измеряли общее давление и парциальные давления компонентов. Данные приведены для четырех промежуточных составов. Измерения проводили в интервале температур 689-958 К и давлений $4,34 \cdot 10^{-2} - 5,42 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Изотермы давления пара показали незначительные отклонения от закона Рауля.

6.47. Система $KCl - SmCl_2$

С.А.Фрид, О.Г.Поляченок и Г.И.Новиков [109] методом точек кипения при двух температурах (1050-1150°С) над тремя промежуточными составами измерили давление пара в системе $KCl - SmCl_2$. Отрицательные отклонения давления насыщенного пара наблюдаются в виде изотерм. Паровая фаза содержит в некоторых случаях до 30 мол.% труднолетучего $SmCl_2$, что объяснено комплексообразованием в паровой фазе.

6.48. Система $KCl - SnCl_2$

Н.В.Карпенко [5] с помощью статического метода с мембранным нуль-манометром измерил давление насыщенного пара над четырьмя бинарными смесями. Зависимости давления пара от температуры описываются для различных составов следующими уравнениями:

$$\lg P = -5202/T + 7{,}427\ (560-840^\circ C, 40\ \text{мол.\%}\ SnCl_2);$$

$$\lg P = -4000/T + 6{,}750\ (530-780^\circ C, 50\ \text{мол.\%}\ SnCl_2);$$

$$\lg P = -3974/T + 7{,}121\ (470-690^\circ C, 60\ \text{мол.\%}\ SnCl_2).$$

Изотермы давления пара, построенные на основании этих уравнений, дают большие отрицательные отклонения от идеальности. Из определений брутто-состава пара найдены парциальные давления всех молекулярных форм в паровой фазе. Для процесса диссоциации $(KSnCl_3) = (KCl) + (SnCl_2)$ определены $\Delta H^0_T = 48 \pm 1$ ккал/моль и $\Delta S^0_T = 31 \pm 2$ э.е.

6.49. Система $KCl - SrCl_2$

В работе [110] методом точек кипения определено общее давление над бинарными смесями в 25,50 и 75 мол.% KCl и парциальные давления отдельных компонентов при двух температурах (1050 и 1150°С). Для равновесия $(KSrCl_3) = (KCl) + (SrCl_2)$ рассчитаны термодинамические характеристики

$$\Delta H^0_{1373K} = 67 \pm 17\ \text{ккал/моль} \quad \text{и} \quad \Delta S^0_{1373K} = 32 \pm 13\ \text{э.е.}$$

Для этой же системы В.И.Глазов [51] приводит данные по измерению давления пара эффузионным методом. Температурный интервал 600-800°С - это значительно ниже, чем в работе [110].

Изотермы парциального давления KCl в системе $KCl - SrCl_2$ дают отрицательные отклонения от идеальности. По полученным парциальным давлениям компонентов рассчитаны коэффициенты активности и активности в системе $KCl - SrCl_2$. Они также показывают отрицательные отклонения. В работе [109] методом точек кипения измерено общее давление пара в этой системе. Приведенные в этой работе изотермы дают незначительные отрицательные отклонения от идеальности. Проанализирован конденсат и обнаружено в некоторых случаях достаточно большое (до 30 мол.%) содержание $SrCl_2$ в паровой фазе. Это факт может быть объяснен только предположением существования в паре достаточно летучих сложных форм, включающих как щелочные, так и щелочноземельные элементы.

6.50. Система $KCl - YCl_3$

Авторы [137] методом точек кипения измерили общее давление пара над чистыми компонентами и над их смесями, содержащими 47 и 23 мол.% YCl_3, в температурном интервале 1000-1350°С. Изотерма давления пара при 1200°С показывает отрицательные отклонения от аддитивной прямой. В области эквимольного состава в ходе изотермы наблюдается выгиб вверх, который объясняется наложением на давление KCl и YCl_3 давления пара соединения $KYCl_4$.

6.51. Система $KCl - YbCl_2$

В работе [109] методом точек кипения измерено общее давление пара. При анализе конденсата обнаружено большое содержание $YbCl_2$ в паровой фазе, что объяснено образованием газообразных комплексных соединений.

6.52. Система $KCl - ZnCl_2$

С помощью метода переноса в атмосфере аргона Блум [138] определил давление пара в системе $KCl - ZnCl_2$. Из него рассчитаны коэффициенты активности и активности в этой системе. Эти данные показывают значительные отрицательные отклонения от идеальной прямой.

6.53. Системы $LaCl_3 - CsCl (LiCl)$

В работе [128] изотермическим вариантом метода точек кипения в интервале 751-969°C определено общее давление над четырьмя промежуточными составами в каждой из систем. Значения постоянных A и B и среднеквадратичного разброса $\Delta \lg P$, найденные способом наименьших квадратов, приведены в табл.34.

Таблица 34

$LaCl_3$, мол.%	Температура, °C	A	B	$\Delta \lg P$
Система $LaCl_3 - LiCl$				
12,5	751-949	9252	8,54	0,05
25,0	800-969	9963	9,02	0,05
37,0	790-961	8384	7,44	0,03
50,0	832-954	12788	10,74	0,03
Система $LaCl_3 - CsCl$				
12,5	770-963	7980	7,76	0,04
25,0	828-946	8595	8,00	0,03
33,0	810-944	8445	7,59	0,04
50,0	892-958	7567	6,56	0,02

Изотермы общего давления пара показывают значительные отрицательные отклонения от идеальности. Большие по абсолютной величине отклонения в системе $LaCl_3 - CsCl$.

6.54. Система $LaCl_3 - NaCl$

Г.И.Новиковым и В.Д.Толмачевой [138] эта система исследовалась методом точек кипения в интервале температур 1000-1400°C. Результаты измерения давления пара свидетельствуют о сильных отрицательных отклонениях от закона Рауля, что указывает на наличие в расплаве комплексных соединений.

На основании изучения брутто-состава пара обнаружено, что максимум парциального давления $LaCl_3$ приходится на состав, содержащий 50 мол.% $NaCl$. Численное значение его значительно превышает величину давления пара чистого $LaCl_3$. Такую его высокую летучесть можно объяснить лишь исходя из предположения, что в парах находится комплексное соединение $LaNaCl_4$. Для реакции его диссоциации имеем следующие характеристики:

$\Delta H^0_{1500K} = 69,8 \pm 2,5$ ккал/моль, $\Delta S^0_{1500K} = 32,8 \pm 1,8$ э.е.

6.55. Система $LiCl - LuCl_3$

В работе [54] в атмосфере аргона измерено давление пара над тремя составами. Характер полученных экспериментальных данных таков, что на изотермах давления пара наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности. Для процесса диссоциации $(LiLuCl_4) = (LiCl) + (LuCl_3)$ имеем: $\Delta H^0_T = 61,6 \pm 0,5$ ккал/моль, $\Delta S^0_T = 35,8 \pm 1,0$ э.е.

6.56. Система $LiCl - MgCl_2$

Х.Л.Стрелец и Л.М.Стуковенков [8] исследовали эту систему двумя методами: точек кипения и переноса. Определены парциальные давления всех возможных молекулярных форм в паровой фазе при 900°C. Изотермы общего давления пара показывают значительные отрицательные отклонения от идеального поведения.

6.57. Система $LiCl - NaCl$

Эту систему исследовал Кангро в работе [23] методом перено-

са в потоке азота для трех концентраций 25,7;49,3 и 74,4 мол.% $LiCl$. Анализ экспериментальных данных подтверждает идеальность этой системы.

6.58. Система $LiCl - PbCl_2$

Авторы [56] приводят данные по давлению пара, выполненные методом точек кипения. Изотермы общего давления очень близки к идеальным. Производится сопоставление изотерм давления пара с видом диаграммы состояния системы. Математическая обработка экспериментальных данных приведена в табл. 35.

Таблица 35

$PbCl_2$, мол.%	A	B	Температура, °C
100,0	7436	9,020	588-882
80,0	7408	8,884	655-910
60,0	7404	8,784	637-917
40,0	7431	8,608	665-951
20,0	7449	8,328	704-994

6.59. Система $MgCl_2 - NaCl$

В интервале температур 900-1050°С методом точек кипения измерено общее давление пара и определен брутто-состав пара в системе $MgCl_2-NaCl$ [59]. Константы уравнения А и В в уравнении $\lg P = -A/T + B$ приведены в табл. 36.
Рассчитаны парциальные давления наиболее вероятных парообразных форм. Показано, что комплексные формы в системе $MgCl_2 - NaCl$ обладают весьма высокой устойчивостью в паре. Для реакции $(Na_2MgCl_4) = 2(NaCl) + (MgCl_2)$: $\Delta H^0_T = 89,0$ ккал/моль, $\Delta S^0_T = 49,7$ э.е. Для реакции $(NaMgCl_3) = (NaCl) + (MgCl_2)$: $\Delta H^0_T = 44,0$ ккал/моль, $\Delta S^0_T = 23,9$ э.е.

Таблица 36

$MgCl_2$, мол.%	A	B
71,0	7730	7,13
58,9	7830	7,27
46,9	7940	7,30
35,8	9370	8,22
29,0	9180	8,18

6.60. Система $MnCl_2 - NaCl$

Давление пара индивидуальных хлоридов, а также над расплавами с содержанием 25,50 и 75 мол.% $MnCl_2$ измерено методом точек кипения в интервале температур 1092-1347 К [125]. Результаты измерений представлены уравнениями, полученными методом наименьших квадратов:

$$\lg P = -10055,2/T + 7,1018 \quad (25 \text{ мол.\% } MnCl_2);$$
$$\lg P = -8801,8/T + 6,2988 \quad (50 \text{ мол.\% } MnCl_2);$$
$$\lg P = -8841,0/T + 6,4826 \quad (75 \text{ мол.\% } MnCl_2).$$

Определение брутто-состава пара производили методом точек кипения. На основании его анализа рассчитаны парциальные давления всех молекулярных форм. Для равновесия диссоциации $(NaMnCl_3) = (NaCl) + (MnCl_2)$ получены следующие термодинамические характеристики: $\Delta H^0_T = 49,9 \pm 2,2$ ккал/моль, $\Delta S^0_T = 27,9 \pm 1,8$ э.е.

6.61. Система $NaCl - PbCl_2$

Блум [140] методом переноса при 1071 К исследовал давление пара в этой системе. Определены парциальные давления отдельных компонентов и на их основании рассчитаны термодинамические активности. В этой системе наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности, что объясняется образованием соединения $NaPbCl_3$. Эту же систему изучали авторы [56]. Они также приводят данные, которые показывают отрицательные отклонения, но метод исследо-

вания был применен другой - метод точек кипения. Показано согласие в ходе изотерм с данными диаграммы состояния.

6.62. Система $NaCl - RbCl$

Кангро [23] приводит экспериментальные данные, выполненные методом потока. По мнению автора, пар является "идеальным". В работе представлены данные для двух концентраций (около 25 и 50 мол.% $RbCl$) при трех температурах 860,950, 990°С.

6.63. Система $NaCl - SnCl_2$

Н.В.Карпенко [5] статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром исследовал давление пара над составами, содержащими 25,40,50, 60 и 75 мол. % $SnCl_2$ в диапазоне 400-740°С. Определен брутто-состав возгона над этими составами и, исходя из него, рассчитаны парциальные давления всех возможных форм в паровой фазе. Константы A и B в уравнении $\lg P = -A/T + B$ приведены в табл.37.

Таблица 37

$SnCl_2$, мол.%	A	B	Температура, °С
25	2601	2,360	420-640
40	3781	3,584	440-740
50	3235	3,257	470-730
60	3694	3,584	400-640
75	3257	3,432	450-650

Для уравнения диссоциации $(NaSnCl_3) = (NaCl) + (SnCl_2)$: $\Delta H^0_T = 48 \pm 2$ ккал/моль, $\Delta S^0_T = 27 \pm 2$ э.е.

6.64. Система $NaCl - ZnCl_2$

Блум [138] методом переноса в диапазоне 500-600°С исследовал эту систему. Определены парциальные давления компонентов и рассчитаны активности компонентов в этой системе. Они дают значительные отрицательные отклонения от закона Рауля.

6.65. Система $PbCl_2 - RbCl$

В работе [56] методом точек кипения измерено общее давление пара над семью составами в системе $RbCl - PbCl_2$. Изотермы общего давления показывают очень большие отрицательные отклонения от аддитивности.

6.66. Система $PbCl_2 - ZnCl_2$

Б.А.Муромцев и Л.А.Назарова [132] методом потока в атмосфере хлора при 700°С над составами, содержащими 85,24; 48,04 и 25,1 мол.% $PbCl_2$, изучили давление пара. Изотерма при этой температуре показала небольшие отрицательные отклонения.

6.67. Система $RbCl - SnCl_2$

Н.В.Карпенко [126] статическим методом с мембранным нуль-манометром измерено общее давление пара, снят спектр масс и определен брутто-состав пара, что позволило сделать заключение о наличии в газовой фазе системы $RbCl - SnCl_2$ соединения $SnRbCl_3$. Теплота его диссоциации $\Delta H^0_T = 45 \pm 2$ ккал/моль, $\Delta S^0_T = 27 \pm 2$ э.е.

6.68. Система $RbCl - YCl_3$

Авторы [137] методом точек кипения для трех составов (27, 50 и 74 мол.% YCl_3) в широком диапазоне температур измерили общее давление и брутто-состав пара в этой системе. Изотермы давления пара показывают отрицательные отклонения от адди-

тивности, но для эквимольного состава наблюдается выгиб в ходе изотерм, обусловленный образованием в паре комплексного соединения $YRbCl_4$.

Литература

I. ESDAILE JAMES D., WALTERS GRAEME W. Proc. Australas Inst. Mining and Met., 1974, N 249, p. II.

2. BEGUIN C. Metall, 1974, vol. 28, N I, p. 2I.

3. МОРОЗОВ И.С., ЛИ ЧИ-ФА, Журн.неорг.химии,1963,т.8,с.65I.

4. СУВОРОВ А.В.,ШУБАЕВ В.Л. - В сб.:"Проблемы современной химии координационных соединений", вып.2,ЛГУ,1968,с.76.

5. КАРПЕНКО Н.В. Вестник ЛГУ,1967,№ 4, с.78.

6. НОВИКОВ Г.И.,КОТОВА Е.С. Определение давления и состава пара в системе Al_2Cl_6 - $HgCl_2$, № 496I - 72 Деп.

7. ШЕЙКО И.Н.,ФЕЩЕНКО В.Г. Укр.хим.журн.,1962,т.28,вып.4,с.478.

8. СТРЕЛЕЦ Х.Л.,СТУКОВЕНКОВ Л.М. Труды Всесоюз.науч.-исслед. и проект.ин-та алюминиевой, магниевой и электродной пром-сти, 197I,т.79, с.43.

9. НОВИКОВ Г.И.,ПОЛЯЧЕНОК О.Г. Журн.неорг.химии,196I,т.6,с.195I.

I0. НЕСМЕЯНОВ А.Н. Давление пара химических элементов.Изд-во АН СССР,196I.

II. ДЕТКОВ С.П. Журн.физ.химии, 1957,т.3I,с.83.

I2. GREENWOOD C.H. Proc.Roy.Soc., 19I0, vol. A83, p. 483;

I3. RUFF O., BERGDAHL B. Z. anorg. Chem., 19I9, vol.I06, s.76.

I4. СМИРНОВ Н.В.,ДЕТКОВ С.П. Докл. АН СССР,1954,т.98,с.777.

I5. НОВИКОВ Г.И.,БАЕВ А.К. Журн.неорг.химии,1962,т.7,с.I349.

I6. КАРЯКИН Ю.В. Чистые химические реактивы.М.,Госхимиздат,1947, с.3I8.

I7. РЕВЗИН Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия. Методы получения хим.реактивов и препаратов.Вып.I, 1967, с.I24.

I8. MILLER J.F.,MILLER S.E.,HIMES R.S., 1959,vol.8I, p. 4449.

I9. JELLINEK K.,GOLUBOWSKY A. Z.Phys.Chem., 193I,vol.AI47,s.46I.

20. RUFF O.,MUGDAN S. Z.für anorgan.Chem.,192I,Bd.II7,s.I47.

2I. FIOCK E.F.,RODEBUSH W.H. J.Amer.Chem.Soc.,1926,vol.48,pp.2522.

22. WARTENBERG H.,SCHULE H. Z.fur Electrochem.,192I,Bd.27,s.568.

23. KANGRO W.,WIEKING H.W. Z.Phys.Chem.,1938,Bd.AI83,s.I99.

24. KORDES E.,RAAZ F. Z.Allgem.anorg.Chem.,1929,Bd.I8I,s.225.

25. GREINER B.,JELLINEK K. Z.Phys.Chem.,1933,Bd.AI65,s.97.

26. HINTZ H.,JELLINEK K. Z. Electrochem.,1936,Bd.42,N4,s.I87.

27. DEITZ V. J.Chem.Phys., 1936, Bd.4, p.575.

28. MAIER C.G. U.S.Bur.Mines,Tech.Paper,1925,N360,p.53.

29. ТАРАСЕНКОВ Д.Н.,БАБАЕВА А.В. Журн.общ.химии,1936,т.6,с.3II.

30. HORIBA S.,BABA H. Bull.Chem.Soc.Japan,1928,vol.3,p.II.

3I. JOHNSTONE H.F.,WEINGARTNER H.C.,WINSCHE W.E. J.Amer.Chem. Soc., 1942, vol. 64, p. 24I.

32. MAYER J.E.,WINTER J;H;, J.Chem.Phys.,1938,vol.6,N6,p.30I.

33. TREADWELL W.D.,WERNER W. Helvenica chimica acta, 1953, vol.36, p.I436.

34. DEWING E.W. J.Amer.Chem.Soc., 1955,vol.77,p.2639.

35. SCHAFER H.,JACOB H. Z.anorg.u.allgem.Chem.,1956,Bd.286,s.56.

36. BARTON J.L.,BLOOM H. J.Phys.Chem.,1956,vol.60,p.I4I3.

37. MILLER R.C.,KUSCH P. J.Chem.Phys.,1956,vol.25,N5,p.860.

38. MILNE T.A.,CUBICOTTI D. J.Chem.Phys.,1958,vol.29,p. 846.

39. SCHOONMAKER R.C., PORTER R.F., FRIEDMAN A.H. J.Chem.Phys., 1956, vol. 3I, N6, p. I586.

40. SCHOONMAKER R.C.,PORTER R.F. J;Chem.Phys.,1958,vol.29,p.II6.

4I. BLOOM H., WEICH B.J. J.Phys.Chem., 1956, vol.62,p. I594.

42. MILNE T.A., KLEIN H.M. J.Chem.Phys., 1960, vol. 33,p.I628.

43. НОВИКОВ Г.И.,ПОЛЯЧЕНОК О.Г. Журн.неорг.химии,196I,т.6, вып. 8, с.195I.

44. DATZ S., SMITH W.H., TAYLOR E.H. J. Chem. Phys., 1961, vol. 34, N6, p.558.

45. НОВИКОВ Г.И., БАЕВ А.К. Журн.неорг.химии, 1962, т.7, с.1353.

46. BERKOWITZ J., MARQUART J.R. J.Chem. Phys., 1962, vol.37, N8, p. 1853.

47. SCHRIER E.E., CLARK H.M. J.Phys.Chem., 1963, vol. 67, N6,

48. НОВИКОВ Г.И., ГАВРЮЧЕНКОВ Ф.Г. Журн.неорг.химии, 1964, т.9, с.475.

49. KENESHEA F.J., CUBICOTTI D. J.Chem.Phys., 1964, vol.40, p.1778.

50. AUSTIN S.R., MATSUSHIMA T., SCHNEIDER A. Z.anorg.u.allgem. Chem., 1970, Bd. 373, s. 133.

51. ГЛАЗОВ В.И., НАРЫШКИН И.И. Журн.прикл.химии, 1970, т.43, с.2728.

52. GUIDO M., BALDUCCI G., GIGLI G., SPOLITI M. J.Chem.Phys., 1971, vol.55, N9, p. 4566.

53. FEATHER D.H., SEARCY A.W. High.Temp.Science, 1971, vol.3, p.155.

54. ШНЫП В.А., НОВИКОВ Г.И. № 3774 – 71 Деп.

55. KULKARNI M.P., DADAPE V.V. High.Temp.Science, 1971, vol.3, p.277.

56. БЕЛЯЕВ И.Н., КЕСАРЕВ В.В., БОРЧЕНКО Г.В. Журн.неорг.химии, 1972, т.17, вып.3, с.833.

57. КУБРАК Ю.П., ЯРЫМ-АГАЕВ Н.Л. № 3735 – 71 Деп.

58. ПОСПЕЛОВ А.Б., НОВИКОВ Г.И.– Сб."Общая и прикл.химия", Минск, 1969, с.13.

59. КУШКИН Б.Н., РОДЯКИН В.В. – Сб.трудов Всесоюзн.научн.-исслед. и проектного ин-та титана, 1969, т.3, с.73.

60. HILL S.D., CLELAND C.A., ADAMS A., LANDSBERG A., BLOCK F.E. J.Chem.and Engin.Data, 1969, vol. 14, p. 84.

61. КУЗЬМЕНКО А.Л., НОВИКОВ Г.И. Сб."Общая и прикл.химия", Минск, 1969, с.26.

62. TOPOR L. Rev. roum. chim., 1972, vol. 17, N9, p.1503.

63. БАЕВ А.К., ЛУКАШЕВ В.П., ОРЕХОВА С.Е.– Сб."Общая и прикл.химия", Минск, вып.3, 1970, с.86.

64. ВЕРЯТИН У.Д., МАШИРЕВ В.П., РЯБЦЕВ Н.Г., ТАРАСОВ В.И., РОГОЗКИН Б.Д., КОРОБОВ И.Н. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Под ред. А.П. Зефирова, Атомиздат, 1965.

65. Справочник химика, т.II, М., 1964.

66. KLEMM W., KROSE F. Z.Anorg.Chem., 1941, Bd.248, s.373.

67. КАРАПЕТЬЯНЦ М.Х., КАРАПЕТЬЯНЦ М.Л. Труды хим.-технол.ин-та им.Д.И.Менделеева, 1961, с.34.

68. FISCHER W. Z. Anorg.Chem., 1939, Bd. 242, s.161.

69. СЕРЕБРЕННИКОВ В.В., АЛЕКСЕЕНКО Л.А. Курс химии редкоземельных элементов. Изд-во Томского университета. Томск, 1963.

70. ПОЛЯЧЕНОК О.Г., НОВИКОВ Г.И. Журн.неорг.химии, 1963, т.8, с.2818.

71. TEMPELTON D.H., CARTER G.F. J.Phys.Chem., 1954, vol.58, p. 940.

72. BLOCK F.E., CAMPBELL T.T. The Rare Earth(F.H.SPEDDING, A.H.DAANE, Eds.)., Willey, New York, 1961, p.90.

73. SPEDDING F.H., DAANE A.H. Metallurgical Rev., 1960, vol.5, p.297.

74. SHIMAZAKI V.E., NIVA K; Z.anorg.Chem., 1962, Bd.314, s.21.

75. DWORKIN A.S., BREDIG M.A. J.Phys.Chem., 1963, vol.67, p.697.

76. НОВИКОВ Г.И., БАЕВ А.К. Журн.неорг.химии, 1962, т.7, вып.6, с.1349.

77. VICKERI P.C. Chemistry of the Lanthanons, London, 1953.

78. ПОЛЯЧЕНОК О.Г., НОВИКОВ Г.И. Журн.неорг.химии, 1963, т.8, вып.12, с.2631.

79. MORIARTI J.L. J.Chem.Eng.Data, 1963, vol.8, p.422.

80. НОВИКОВ Г.И., ШНЫП В.А. № 3309 – 71 Деп.

81. ШНЫП.В.А.,НОВИКОВ Г.И. № 3774 – 71 Деп.
82. ИЛЬИН В.К.,ЧЕРВОННЫЙ А.Д.,БАЛУЕВ А.В.,КРЕПОВ В.А.,ЕВДОКИМОВ В.М. № 5688 – 73 Деп.
83. ПАТРИКЕЕВ Ю.Б.,НОВИКОВ Г.И.,ВАДОВСКАЯ Н.В. № 6114 – 73 Деп.
84. НОВИКОВ Г.И.-Сб."Проблемы химии координационных соединений", вып.I,ЛГУ,1966, с.56.
85. МАРКУЗИН Н.П. Журн.физ.химии,1968,т.17,с.1410.
86. EISENSTADT M.,RAO V.S.,ROTHBERG G.M. J.Chem.Phys.,1959,vol.30,p.604.
87. BEUSMAN C. U.S.At.Energy Comm.ORNL,1957,p. 2323.
88. BARTON J.L.,BLOOM H. J.Phys.Chem.,1959,vol.63,p.1785.
89. ГОРОХОВ Л.Н.,ХОДЕЕВ Ю.С.,АКИШИН П.А. Журн.неорг.химии,1958, т.3,с.2597.
90. BREWER L.,BRACKETT E. Chem.Reviews, 1961,vol 61,p.425.
91. PORTER R.F.,SCHOONMAKER R.C. J.Phys.Chem.,1959,vol.63,p.626.
92. БУРЫЛЕВ Б.П.,МИРОНОВ В.Л.,ТКАЧЕВ В.И.,ЯРОЦКИЙ В.Н. Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования (Материалы Всесоюзной конференции,24-26 мая 1973 г.),Минск,1973,с.33.
93. КОТОВА Е.С.,КУЗЬМЕНКО А.Л., НОВИКОВ Г.И. № 4564 – 72 Деп.
94. НОВИКОВ Г.И.Докторская диссертация, Л.,1965.
95. FISCHER W.,RAHLFS O.,BENZE B. Z.anorg.allgem.Chem.,1932, Bd.205,s.I.
96. АГАФОНОВ И.Л.,НИКОЛАЕВА Л.Г.,АГЛИУМОВ Н.Х. № 4564 – 72 Деп.
97. ПЛОТНИКОВ В.А.,ФОРТУНАТОВ Н.С.,ГАЛИНКЕР В.С. Журн.прикл.химии,1933,т.6,№ 6, с.1025.
98. WARTENBERG H. Z.fur Electrochem.,1913,Bd.19,s. 885.
99. MELLOR A. Comprehensive treatise in inorganic and theoretical chemistry, 1962, vol.5, p.316.

100. DEWING E.W. J.Amer.Chem.Soc.,1955,vol.77,p.2639.
101. ГАЛИЦКИЙ Н.В.,МИНИНА К.П. – Сб."Общая и прикл.химия", Минск,1969, с.35.
102. НОВИКОВ Г.И.,БАЕВ А.К.– Вестник ЛГУ, 1962, № 16,с.89-97.
103. STULL D.R. Ind.Eng.Chem.,1947, vol.39, p.540.
104. Kelley K.K. Bull. U.S.Bur.Mines,1935,p 383.
105. Kelley K.K. Bull. U.S.Bur.Mines,1949,p.746.
106. НАРЫШКИН Н.Н.Журн.физ.химии,1939,т.19,№ 5,с.690.
107. СМИРНОВ М.В.,ХАЛТУРИНА Л.К.,КУДЯКОВ В.А.,ХУДОЛОЖКИН В.Н. № 7764 – 73 Деп.
108. КАРПЕНКО Н.В. Вестник ЛГУ,1973, № 22, с.89.
109. ФРИД С.А.,ПОЛЯЧЕНОК О.Г.,НОВИКОВ Г.И. Журн.неорг.химии, 1964,т.9,с.1017.
110. НОВИКОВ Г.И.,КУЗЬМЕНКО А.Л. Вестник ЛГУ,1964,вып.3, № 16, с.143.
111. КУЗЬМЕНКО А.Л.,НОВИКОВ Г.И.-Сб."Общая и прикл.химия", Минск,1969, с.21.
112. BLOOM H.,HASTIE J.W. J.Phys.Chem., 1968,vol.72,p.2361.
113. БЕЛЯЕВ И.Н.,КЕСАРЕВ В.В. Журн.неорг.химии,1969,т.14,вып. 10, с.2875.
114. ЛАНТРАТОВ М.Ф.,АЛАБЫШЕВ А.Ф. Журн.прикл.химии,1953, т.26, с.353.
115. ТАРАСОВА Н.М. Журн.физ.химии, 1947, т.21, с.825.
116. MULCAHY M.F.R.,HEYMANN E. J.Phys.Chem.,1943,vol.47,p.485.
117. АНТИПИН А.Ф.,АЛАБЫШЕВ А.Ф. и др. Электрохимия расплавленных солей. М., ОНТИ,1937.
118. BLOOM H. Pure Appl.Chem.,1963, vol.7,p.389.
119. НОВИКОВ Г.И.,БАЕВ А.К. Журн.неорг.химии,1962,т.7,вып.6, с.1353.
120. НОВИКОВ Г.И.,БАЕВ А.К.,ОРЕХОВА С.Е. № 4957 – 72 Деп.

I21. РАТЬКОВСКИЙ И.А.,ПРИБЫТКОВА Т.А.,НОВИКОВА Г.И. № 6781 - 73 Деп.

I22. ГАВРЮЧЕНКОВ Ф.Г.,НОВИКОВ Г.И. Вестник ЛГУ,1966,№4,с.106.

I23. СРЫВЦЕВ В.А.,ПЕТРОВ Е.С.,Известия СО АН СССР,сер. хим. наук,1969,№ 4,вып.2,с.7.

I24. ТАРАСОВ А.В.,ПОСПЕЛОВ А.Б.,НОВИКОВ Г.И. Вестник ЛГУ,1965, № 22, с.101.

I25. МИРЗОЕВ Г.,НОВИКОВ Г.И.,БАЕВ А.К.,ОРЕХОВА С.Е. Изв.АН Тадж.ССР, отделение физ.-мат и геолог.-хим.наук, 1973,№4,(50), 52.

I26. КАРПЕНКО Н.В. Журн.неорг.химии,1970,т.15,вып.5,с.1378.

I27. MIELCARSKI M. Z. anorg.allgem.Chem.,1971,Bd.386,s.345.

I28. СМИРНОВ М.В.,КУДЯКОВ В.Я.ХАЛТУРИНА Л.К. № 439 - 74 Деп.

I29. НОВИКОВ Г.И.,ГАВРЮЧЕНКОВ Ф.Г. Журн.неорг.химии, 1965,т.10, вып.7,с.1668.

I30. НОВИКОВ Г.И.,ГАВРЮЧЕНКОВ Ф.Г. Журн.неорг.химии,1965, т.10, вып.12, с.2706.

I31. МИРЗОЕВ Г.,БАЕВ А.К. № 6339 - 73 Деп.

I32. МУРОМЦЕВ Б.А.,НАЗАРОВА Л.А. Журн.общей химии,1956,т. 16 , вып.11, с.1767.

I33. COOK C.M.,DUNN W.E. J.Phys.Chem.,1961,Bd.65,N9,s.1505.

I34. СРЫВЦЕВ В.А.,ПЕТРОВ Е.С. Изв.АН СО СССР,сер.хим.наук, 1969, № 4, вып.2, с.16.

I35. НОВИКОВ Г.И.,БАЕВ А.К. Журн.неорг.химии,1964,т.9, № 7 , с.1669.

I36. НЕСМЕЯНОВ А.Н.,САЗОНОВ Л.А. Журн.неорг.химии,1957,т.2 , вып.5, с.1183.

I37. ТОЛМАЧЁВА В.Д.,НОВИКОВ Г.И. -Сб."Общая и прикл.химия" , Минск, 1970, вып.2, с.141.

I39. НОВИКОВ Г.И.,ТОЛМАЧЕВА В.Д. Журн.неорг.химии,1965,т.10 , вып.12, с.2712.

I38. BLOOM H.,SPURLING T.H.,WONG J. Aust. J. Chem., 1970, vol.23, p. 501.

I40. BLOOM H.,RICHARDS S.R.,WILLAMS D. J.Austr. J. Chem., 1972,vol.25,p.2077.

I41. КОГАН Е.А.,ЯРЫМ-АГАЕВ Н.Л. Журн.неорг.химии,1970,т.44, № 9,с.2194.

I42. ЯРЫМ-АГАЕВ Н.Л.,МЕЛЬНИК Г.В. Журн.физ.химии,1965,т.39, с.2650.

Р Е Ф Е Р А Т Ы

УДК 541.122.3:536.777

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ОБ ОБЩЕМ ДАВЛЕНИИ ПАРА НАД РАСТВОРОМ. Бурылев Б.П. Материалы Всесоюзного семинара. "Успехи термодинамики расплавов",Краснодар,1976, 3 - 24.

Обзор.Рассмотрены имеющиеся методы расчета активности компонентов на основании данных об общем давлении пара над раствором.Показано применение выражений идеальных ассоциированных растворов для описания изотермы давления пара солевых систем. Предложен метод расчета состава паровой фазы для различных солевых систем на основании данных об общем давлении пара в системе и активности компонентов с учетом констант полимеризации хлоридов.Метод можно модифицировать для определения активностей.

Таблиц 10, иллюстраций 1, библиогр. 19 назв.

УДК 536.7

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ХЛОРИДОВ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ. Миронов В.Л., Бурылев Б.П. Материалы Всесоюзного семинара "Успехи термодинамики расплавов",Краснодар,1976, 25 - 83.

Обзор.Приведены литературные данные о давлении насыщенного пара чистых хлоридов и их бинарных смесей.Результаты сопоставлены с собственными данными.

Таблиц 37, иллюстраций 2, библиогр. 142 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

УСПЕХИ ТЕРМОДИНАМИКИ

РАСПЛАВОВ

МАТЕРИАЛЫ ВСЕСОЮЗНОГО СЕМИНАРА

Литредактор И.А.Михеева
Корректор А.А.Перловская
Техредактор Т.С.Бурылева

МА-50022 Подписано в печать I2.0I.76 Заказ №231
Формат 60x84 I/I6 Объем 4 п.л. Цена 31 коп.
Уч.п.л. 5,2 Тираж 300 экз.

Краснодарский политехнический институт. Краснодар,Красная,I35